

SÉRIE A, N° 812.

N° D'ORDRE :

1607.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. C. DAUZÈRE,

Agrégé des Sciences physiques,
Professeur au Lycée de Toulouse.

1^{re} THÈSE. — SOLIDIFICATION CELLULAIRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 JUIL 1919, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY, *Président.*

CHABRIÉ,

LEDUC,

COTTON.

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET C^e, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1919



SÉRIE A, N° 812.

N° D'ORDRE :

1607.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. C. DAUZÈRE,

Agrégé des Sciences physiques,
Professeur au Lycée de Toulouse.

1^{re} THÈSE. — SOLIDIFICATION CELLULAIRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **2 JUN** 1919, devant la Commission d'Examen.



MM. BOUTY, *Président.*
CHABRIÉ, }
LEDUC, } *Examineurs.*
COTTON. }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1919

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

MM.

Doyen..... P. APPELL, Professeur. Mécanique analytique et Mécanique céleste.

Professeurs honoraires. P. PUISEUX, Ch. VELAIN.

	LIPPMANN	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathém. et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	GASTON BONNIER.....	Botanique.
	KÖNIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOUSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER..	Chimie.
Professeurs	GABRIEL BERTRAND..	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	ÉMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CL. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	LEBESQUE.....	Application de l'Analyse à la Géométrie.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	N.....	Histologie.
	N.....	Mathématiques générales.
	LEDUC..	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND..	Géologie.
Professeurs adjoints	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).

Secrétaire... D. TOMBECK.

A MES MAÎTRES :

MM. PAUL SABATIER ET CHARLES FABRE.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

SOLIDIFICATION CELLULAIRE

INTRODUCTION HISTORIQUE.

1. La structure cellulaire, dont le type est fourni par les alvéoles d'une ruche d'abeilles, était considérée autrefois comme une propriété exclusive des êtres vivants. Des travaux récents ont montré qu'elle est souvent réalisée dans la nature en dehors des corps des animaux et des végétaux. Certains savants ont même prétendu que tous les corps solides, en particulier les cristaux, possèdent la structure cellulaire, au moins à une étape de leur formation.

On voit parfois cette structure apparaître au moment de la solidification, et l'on peut suivre de près la construction des cellules en observant avec soin ce changement d'état. Ce sont de telles observations qui constituent l'objet de ce travail, dont le but sera clairement défini quand j'aurai passé en revue les recherches assez nombreuses qui ont été faites sur la division cellulaire de la matière inanimée, soumise à la seule action des forces physiques.

2. *Les tourbillons cellulaires. Expériences de H. Bénard.*

— Quand un liquide chaud se refroidit dans un vase abandonné à lui-même, il se produit un transport de chaleur entre l'intérieur de la masse et la surface soumise au refroidissement. Ce transport s'effectue soit par conductibilité, soit par convection, l'un de ces deux modes étant très souvent négligeable par rapport à l'autre.

Par exemple, dans une matière saline ou organique fondue, la conductibilité est très faible. Pendant le refroidissement, des courants de convection calorifique se produisent entre l'intérieur de la masse et la surface par laquelle le liquide se refroidit. Il arrive parfois que ces courants tendent vers un régime permanent qui détruit l'homogénéité du liquide et qui joue un rôle important dans la solidification.

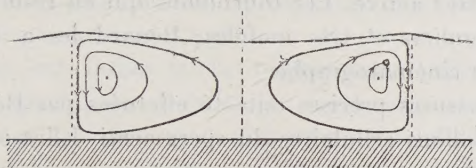
Ce régime varie beaucoup avec les conditions extérieures. Il revêt un caractère de simplicité remarquable dans le cas particulier où le liquide a la forme d'une nappe horizontale indéfinie de faible épaisseur, dont les deux faces sont des isothermes maintenues à des températures constantes ou lentement variables, la face inférieure étant toujours la plus chaude. On réalise très approximativement ces conditions en mettant un liquide chaud dans une cuvette métallique très large et peu profonde, dont le fond rigoureusement plan et horizontal est protégé ainsi que les parois latérales par un revêtement mauvais conducteur. Le refroidissement s'effectue uniquement par la surface libre qui est d'habitude en contact avec l'atmosphère ambiante, et le liquide est traversé constamment par un flux de chaleur vertical dirigé de bas en haut. Les courants de convection donnent alors naissance à des tourbillons qui divisent la nappe en cellules prismatiques hexagonales ayant parfois une régularité admirable.

Ces tourbillons cellulaires ont été décrits pour la pre-

mière fois par James Thomson ⁽¹⁾ en 1882; Guébbard ⁽²⁾ a observé dans les bains de développement des phénomènes qui s'y rattachent. Leur étude complète a été effectuée en 1899-1900 par H. Bénard ⁽³⁾ dont les expériences ont une importance capitale pour notre sujet; il nous paraît nécessaire d'en indiquer les résultats essentiels.

Les tourbillons cellulaires se produisent dans une nappe liquide horizontale indéfinie sous l'action d'un flux de chaleur vertical dirigé de bas en haut. *Dans chaque cellule, les trajectoires du liquide (fig. 1) sont des courbes planes*

Fig. 1 ⁽⁴⁾.



fermées s'enveloppant mutuellement; le liquide chaud monte constamment par l'axe et le liquide froid redescend le long des parois de la cellule. La surface libre n'est pas plane: la partie centrale forme une cuvette dont le point le plus bas est situé sur l'axe, le contour hexagonal forme une sorte de crête dont les points culminants sont les sommets des hexagones.

La régularité parfaite des cellules est très difficile à obtenir dans toute la nappe; ce n'est à vrai dire qu'un état limite qui ne serait atteint qu'au bout d'un temps très long, en maintenant constantes les conditions phy-

(¹) *On a changing tessellated structure in certain liquids (due to convective circulation)* (Collected Papers, p. 136).

(²) Séances de la Soc. franç. de Physique, 16 juillet 1897, etc.

(³) *Revue générale des Sciences*, t. XI, 30 décembre 1900, et *Thèse de doctorat*, Paris, 1901.

(⁴) La figure 1 est la reproduction d'une figure de la thèse de H. Bénard.

siques précitées. On s'en rapproche et l'on obtient au bout de quelques minutes à 100° un réseau presque régulier comprenant une grande majorité de cellules hexagonales, en s'adressant à des corps gras facilement fusibles (acide stéarique, paraffine, spermaceti, cire d'abeille), et de volatilité négligeable à 100°.

Avec des liquides de volatilité plus grande, les phénomènes sont plus difficiles à observer. Si la volatilité est très grande, comme il arrive dans le cas de l'éther, le refroidissement de la surface libre par évaporation spontanée à la température ordinaire suffit pour provoquer une convection très active. Les tourbillons qui en résultent sont très irréguliers et très mobiles; Bénard les a étudiés à l'aide du cinématographe.

Des mesures précises ont été effectuées par Bénard sur les tourbillons cellulaires du spermaceti. Elles ont donné les résultats suivants :

1° *A une température donnée, les dimensions transversales des cellules varient proportionnellement à l'épaisseur de la nappe (loi approchée). La régularité est d'autant plus grande que l'épaisseur est plus petite.*

2° *Pour une épaisseur donnée, les dimensions transversales des cellules augmentent lorsque la température s'élève; en même temps le relief s'accroît, puis la régularité disparaît et les apparences se rapprochent de celles que fournit l'éther s'évaporant spontanément à la température ordinaire.*

3. Les phénomènes sont un peu différents lorsque la nappe liquide est recouverte d'une plaque ou d'une pellicule solide, au lieu d'être en contact avec l'atmosphère ambiante comme dans les expériences de Bénard. La convection est alors moins active et donne naissance à des *tourbillons cellulaires de deuxième espèce* que j'ai

moi-même étudiés ⁽¹⁾; ils se distinguent des premiers par les propriétés suivantes :

1^o Ils fournissent un réseau cellulaire imparfait, remplacé souvent par un système de couloirs parallèles, que séparent des cloisons immobiles le long desquelles descend le liquide froid.

2^o Pour la même épaisseur ils ont des dimensions transversales plus petites que celles des tourbillons de première espèce et ils éprouvent des changements plus importants lorsque la température s'élève.

3^o Lorsqu'une partie de la nappe seulement est recouverte par une pellicule solide, on peut observer à côté les uns des autres les tourbillons des deux espèces. Si l'épaisseur est faible et la température suffisamment basse, les tourbillons de première espèce subsistent seuls dans les régions découvertes et forment des *cellules isolées* ou des colonies de cellules se multipliant par scissiparité lorsque la température s'élève.

4. Les expériences de H. Bénard ont réalisé d'une manière à peu près parfaite la structure cellulaire type. Elle nous servira de modèle dans l'examen des arrangements divers auxquels on a attribué la même dénomination. C'est pourquoi nous avons résumé tout d'abord ces expériences, bien qu'elles ne soient pas les premières en date pour le sujet qui nous occupe.

5. *Théorie cellulaire des propriétés de l'acier.* — La première idée de la structure cellulaire de la matière inanimée se trouve dans la théorie cellulaire des propriétés de l'acier, imaginée par Osmond et Werth ⁽²⁾ en 1885. Les expériences nombreuses effectuées par ces savants, en

⁽¹⁾ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 156, 1913, p. 218 et 1228.

⁽²⁾ OSMOND et WERTH, *Annales des Mines*, 1885, vol. VIII, p. 1.

particulier l'étude métallographique d'échantillons d'acier trempé et d'acier recuit, les conduisirent à admettre que l'élément constitutif d'un bloc d'acier comme celui d'un être vivant est une cellule polyédrique. La *cellule simple* est formée par un noyau de fer pur (ferrite) entouré par une enveloppe ou *ciment* de carbure de fer (cémentite); dans les aciers trempés, le noyau est souvent une solution solide de carbone dans le fer (carbone de trempe).

Les cellules simples se groupent de manière à former des arrangements dendritiques qui constituent des *cellules composées*, identiques aux *grains* formés autour de centres indépendants de cristallisation. Les cellules composées n'ont pas d'enveloppe en général, c'est-à-dire qu'elles sont directement en contact sans interposition d'aucun ciment.

6. *Les cristallites*. — Dans la théorie d'Osmond et Werth, chaque grain ou cellule composée est constitué par un individu cristallin unique, lequel n'est pas en général un cristal ordinaire à arêtes rectilignes et à faces planes bien développées, mais une formation dendritique ou arborescente ⁽¹⁾ analogue aux fleurs de glace. On désigne habituellement un tel système sous le nom de *cristallite* ⁽²⁾.

Il est impossible de décrire toutes les formes des cristallites, en raison de leur complexité et de leur variété extrêmes. Ils sont formés souvent par des séries de petits cristaux alignés, se rattachant les uns aux autres par une arête ou un sommet commun et ayant leurs axes cristallographiques parallèles; les axes des branches latérales

(¹) L'existence des cristallites dans les métaux a été reconnue d'abord par Tchernoff (*Revue universelle des Mines*, 1880, vol. VII, p. 129).

(²) Cette expression a été employée pour la première fois par Vogel-sang (*Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, 1870, p. 156; 1871, p. 223; 1872, p. 38).

forment avec ceux des branches principales des angles déterminés, dont la valeur dépend de la symétrie du cristal. Parfois ils sont constitués simplement par de longues aiguilles provenant de la croissance exagérée du cristal le long de certains axes ⁽¹⁾, d'autres aiguilles prenant racine sur les premières et ainsi de suite. Enfin bien souvent ils ne sont autre chose que des alignements ou des groupements plus ou moins réguliers de cellules, ayant des formes quelconques, disposées ou non en branches qui se détachent les unes des autres et font entre elles des angles dont la valeur est parfois déterminée par la symétrie du cristal, parfois quelconque. C'est à cette dernière catégorie qu'Osmond et Werth rattachent les cristallites qui forment les grains de l'acier.

7. Développement de la structure granulaire des métaux.

— Le développement de la structure granulaire des métaux s'effectue de la manière suivante : dans l'intérieur de la masse liquide prennent naissance des germes cristallins; la cristallisation part de ces centres qui deviennent chacun le point de départ d'un cristallite dont les axes peuvent prendre une direction quelconque. La plupart des savants admettent avec Osmond et Werth que le développement cristallin se poursuit jusqu'à la rencontre avec un cristal voisin et que les grains sont ainsi limités les uns par les autres et directement en contact.

Une autre hypothèse peut être envisagée, d'après laquelle le développement d'un cristallite s'arrêterait dès que deux cristallites voisins seraient encore séparés l'un de l'autre par une distance supérieure aux dimensions moléculaires, de sorte qu'un *ciment amorphe* s'interposerait entre les grains. Cette hypothèse, introduite par

(1) LEHMANN, *Zeitschrift für Krystallographie*, 1877, p. 453.

Brillouin ⁽¹⁾, a été adoptée par Rosenhain ⁽²⁾ afin d'expliquer le changement des propriétés mécaniques des métaux avec la température.

La forme et les dimensions des grains cristallins dépendent du nombre et de l'arrangement des noyaux d'où est partie la cristallisation. Si les noyaux étaient distribués uniformément aux sommets d'un réseau cubique ou hexagonal, si la vitesse de développement des cristaux avait la symétrie du réseau, les différents grains auraient mêmes dimensions et même forme ⁽³⁾. Il n'en est pas ainsi en général : les grains ont les dimensions les plus variées, leurs contours formés par la rencontre des cristallites sont enchevêtrés d'une façon complexe et ne présentent aucune figure régulière.

Cet arrangement est bien éloigné de celui que présente une ruche d'abeilles, en raison surtout de l'enchevêtrement des contours que nous venons de signaler : c'est une structure *granulaire* plutôt que cellulaire. Elle a été examinée avec quelques détails pour la différencier des autres structures qu'il nous reste à examiner et parce que les cristallites, qui le plus souvent en sont les éléments, seront un des principaux objets de notre étude. La structure granulaire et cristallitique n'est pas particulière aux métaux. Elle se retrouve dans la plupart des corps qui ont cristallisé après fusion, en particulier dans la glace, dans les sels fondus et dans certaines roches ignées.

8. *Expériences de Cartaud.* — Les expériences de Cartaud, publiées d'abord dans de brèves notes à l'Académie des Sciences ⁽⁴⁾, ont été interrompues par la mort de l'au-

⁽¹⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, vol. XIII, 1898, p. 377.

⁽²⁾ ROSENHAIN, *Engineering*, 1913.

⁽³⁾ BARLOW et POPE, *Transactions of the Chemical Society*, 1907, vol. XCI, p. 1150.

⁽⁴⁾ *Comptes rendus*, 1^{er} semestre 1901, p. 1327; 1^{er} semestre 1903, p. 51; 2^e semestre 1904, p. 428.

teur. Elles ont fait l'objet d'un article d'Osmond inséré dans la *Revue de Métallurgie* ⁽¹⁾ et accompagné des photographies indispensables à la compréhension du sujet.

Ces expériences ont mis en évidence une division cellulaire plus parfaite que celle des grains cristallins, se rapprochant davantage de celle des tissus organisés. Elle prend naissance dans la solidification des métaux facilement fusibles (plomb, étain, zinc, cadmium), brusquement refroidis par coulée sur une plaque de verre inclinée. La surface du métal, examinée au microscope après refroidissement, montre un réseau cellulaire dont les mailles ont des dimensions de quelques centièmes de millimètre; les contours des cellules sont en creux et les noyaux en relief. Fréquemment, elles s'organisent de manière à dessiner des cristallites qui apparaissent formés par des rangées de cellules plus ou moins soudées entre elles. En d'autres régions ces cellules sont groupées en plages, dans l'intérieur desquelles elles présentent toutes des caractères communs de ressemblance; il se trouve que précisément ces plages sont délimitées par les contours des grains cristallins. L'organisation cellulaire n'est pas purement superficielle, mais s'étend jusqu'à une certaine profondeur.

Cartaud n'indique pas la direction des axes des prismes cellulaires; il est naturel de penser que ces axes sont perpendiculaires à la surface de refroidissement et ne sont pas nécessairement verticaux. Ce caractère différencie les cellules de Cartaud de celles que j'ai obtenues en solidifiant les tourbillons cellulaires de la cire (voir plus loin). Il y a d'ailleurs entre les deux de nombreux points de ressemblance : le mode d'assemblage, la forme générale des cellules, l'aspect des noyaux, la multiplication par scissiparité sont les mêmes dans les deux cas. Il y a lieu de se

(1) *Revue de Métallurgie*, 4^e année, septembre 1907, p. 819.

demander si le mouvement tourbillonnaire qui produit les unes n'est pas également l'origine des autres; il semble bien que telle était l'idée de Cartaud, nous verrons qu'elle est parfaitement justifiée par les faits.

Comparativement avec les cellules des métaux, Cartaud examine celles que l'on peut obtenir de diverses manières avec un grand nombre de corps amorphes. Les explications qu'il donne à ce sujet manquent de netteté; il paraît avoir confondu la structure profonde avec celle qui est créée à la surface par l'action de réactifs appropriés; il rapproche sans aucune preuve la division cellulaire de convection du collodion riciné de la segmentation produite par dessiccation ou retrait.

9. *Expériences de F. Robin.* — Les expériences de Cartaud ont été reprises récemment par Félix Robin ⁽¹⁾ qui, à l'aide d'un microscope métallographique convenablement construit, a pu observer les métaux pendant leur solidification. Il distingue nettement trois sortes de réseaux formés pendant la solidification :

- 1° Le réseau des joints des grains signalé plus haut;
- 2° Un réseau formé pendant le refroidissement par des fissures de retrait, sur lequel nous reviendrons;
- 3° Le réseau des cellules de Cartaud.

La formation de ce dernier réseau paraît liée à la formation préalable de cristallites. « Il se forme sur les cristallites pendant leur développement et s'accuse de plus en plus nettement au refroidissement; on a l'impression de retassures partielles se produisant par saccades en plusieurs points à la fois dans les intervalles des dendrites formés. Sur un métal très pur, on voit des dendrites se former sans réseau, et comme par effet de surfusion, au moment précis où la retassure se termine,

(1) ROBIN, *Journal de Physique*, janvier 1914, p. 37.

on voit le réseau cellulaire partir des bords de celle-ci et envahir brusquement l'éprouvette. »

Contrairement aux vues de Cartaud et d'Osmond, ces observations semblent indiquer que « le réseau est *postérieur* aux cristallites et se manifeste comme une retassure autour de leurs formes déjà fixées; c'est une *formation de retrait* se produisant au moment où la solidification s'achève; les impuretés, les gaz ne le déterminent pas, mais lui sont favorables ainsi qu'une solidification très lente, l'introduction d'amorces cristallines et surtout la compression, les chocs, la coulée sur verre ».

L'intérêt principal des expériences de Robin nous paraît être la découverte de l'influence des impuretés et la liaison établie entre la formation des cristallites et celle des cellules. L'opacité du métal rend les observations difficiles et l'on pourrait interpréter les faits signalés en supposant que le liquide en se retirant au moment de la retassure a fait apparaître les cellules formées antérieurement, mais invisibles jusque-là.

10. *Les cellules de retrait.* — Cartaud et Robin dans leurs publications attachent une grande importance à un réseau formé par des fissures de retrait, que l'on observe dans les matières amorphes disposées en couches d'épaisseur variable, et soumises au refroidissement ou à la dessiccation; les craquelures des vernis des poteries en offrent l'exemple le plus commun. Il a été étudié par James Thomson ⁽¹⁾ qui indiqua ses principaux caractères, retrouvés plus tard par H. Bénard ⁽²⁾. A la surface, ce réseau se différencie nettement du réseau cellulaire proprement dit; les fissures qui le constituent sont de deux sortes : les plus anciennes sont les plus larges et les plus

⁽¹⁾ *On the jointed prismatic structure in basaltic rocks (Collected Papers, p. 422).*

⁽²⁾ *Comptes rendus, t. 156, 17 mars 1913, p. 882.*

profondes, elles ont des directions à peu près quelconques; les plus récentes sont les plus fines et les plus courtes, elles sont limitées par les premières, avec lesquelles elles forment à chaque bout un angle à peu près droit, sans se prolonger en général de l'autre côté. Les mailles du réseau sont surtout des quadrilatères et des triangles curvilignes à angles de 90° , les sommets sont presque tous du type $180^\circ - 90^\circ - 90^\circ$. Ces polygones servent de base aux prismes cellulaires dont les faces, d'ailleurs peu régulières, sont sensiblement perpendiculaires à la surface de refroidissement.

En profondeur le réseau change de nature. Les gros prismes quadrangulaires superficiels se divisent en d'autres plus minces à section hexagonale ou pentagonale. En coupant le faisceau par un plan parallèle à la surface, on obtient un réseau cellulaire habituel, dont les sommets ternaires ou plus rarement quaternaires sont du type $120^\circ - 120^\circ - 120^\circ$ ou $90^\circ - 90^\circ - 90^\circ - 90^\circ$ et les côtés des polygones rectilignes.

Cartaud ⁽¹⁾ a signalé dans les cellules de retrait l'existence d'un noyau analogue à celui des cellules de la cire solidifiée (voir plus loin); il considère ce noyau comme le témoin d'une organisation tourbillonnaire primitive, qui nous semble des plus problématiques, tout au moins pour la production des fissures superficielles.

11. *La structure cellulaire des corps amorphes.* — D'après Cartaud, les corps amorphes seraient constitués en général par des agglomérations de cellules offrant d'ailleurs les formes et les dimensions les plus variées. Ainsi Cartaud obtient un réseau cellulaire en traitant par des réactifs appropriés la surface du verre, de l'acide borique fondu, etc. Cette affirmation ne paraît pas justifiée; les cellules observées par Cartaud se sont produites par évaporation du

(¹) *Loc. cit.*

dissolvant (d'après le mécanisme décrit par Bénard pour l'éther) dans la couche liquide formée par le réactif à la surface du verre, elles n'ont aucune relation avec la structure profonde.

De même les cellules de retrait dont nous avons parlé ci-dessus apparaissent à Robin ⁽¹⁾ comme un caractère de l'état amorphe. Ayant observé que dans les métaux le réseau des joints de grains est souvent semblable à celui des cellules de retrait, il formule la conclusion suivante : « Par l'effet d'une sorte de surfusion cristalline, au moment de la solidification le métal se solidifierait amorphe, puis cristalliserait dans les moules de retrait, chaque fraction cristallisant en bloc d'une même orientation. »

12. *Les cellules d'écume. Expériences et théories de Quincke.* — L'écume formée par des bulles d'air à la surface d'un liquide possède une structure cellulaire à sommets ternaires d'une grande perfection. Cette structure résulte des lois d'assemblage des membranes liquides, établies par Plateau ⁽²⁾ dans des expériences restées célèbres. On obtient une structure semblable en agitant ensemble deux liquides imparfaitement miscibles. Il se forme une émulsion, et si l'un des liquides est en grand excès, l'autre forme les parois minces de cellules contenant le premier.

Ces écumes ont été étudiées longuement par Quincke ⁽³⁾ qui les a réalisées en employant des solutions contenant pour la plupart des substances colloïdales très variées. A la suite de ces expériences, il a été amené à formuler une théorie de la structure des corps solides.

⁽¹⁾ ROBIN, *loc. cit.*

⁽²⁾ PLATEAU, *Statique expérimentale et théorique des liquides*, Paris, 1873.

⁽³⁾ *Annalen der Physik*, 4^e série, t. VII, 1902; t. IX, 1905, et *Proceedings of the Royal Society*, 1905, vol. LXXVI, p. 431, et 1907, vol. LXXVIII, p. 69.

Cette théorie consiste à généraliser pour tous les corps la structure cellulaire des écumes. Celle-ci nécessite la présence de deux matières différentes. Or, dans tous les liquides, même les plus purs, existent des traces de matières étrangères qui ne peuvent être décelées autrement. Il suffit de 1 millionième pour 100 d'impuretés pour permettre la formation des cellules. Pendant le refroidissement, il se produit d'abord une solution trouble, puis une gelée liquide formée par des cellules d'écume dont les parois sont constituées par les impuretés et le contenu par le liquide pur. La solidification débute par le refroidissement progressif du contenu gélatineux; les parois restent d'abord liquides, puis se congèlent à leur tour. Les cellules sont d'autant plus petites que le refroidissement a été plus rapide.

Cette hypothèse explique un certain nombre de faits, par exemple les expériences de Quincke sur la congélation de l'eau et de la benzine, la structure de la glace, etc. Pareillement dans les métaux, la formation des grains et des cellules de divers ordres reconnue par Osmond et Cartaud, l'existence d'un ciment intergranulaire, la disparition des petits grains pendant le recuit concordent parfaitement avec l'hypothèse.

Mais Quincke va plus loin : il considère un cristal comme constitué par un amas de cellules d'écume différant seulement de celles des colloïdes par leur extrême petitesse. Cette conception offre évidemment de sérieuses difficultés; en particulier dans un cristal complet à faces planes, on ne voit pas comment elle explique la formation d'angles constants autres que ceux qui ont été observés par Plateau dans ses systèmes laminaires. La plupart de ces difficultés disparaissent quand il s'agit de cristallites qui bien souvent sont réellement formés par des alignements de cellules.

13. — *Théorie de Vogelsang* ⁽¹⁾. L'idée d'un état amorphe intermédiaire entre l'état liquide et l'état cristallisé est contenue dans la théorie de Quincke; elle a été émise d'abord par Brame ⁽²⁾, puis développée par Vogelsang ⁽³⁾. Ils se basent l'un et l'autre sur des expériences faites sur le soufre, que Vogelsang fait cristalliser dans du sulfure de carbone additionné de baume du Canada, espérant que ce dernier, par sa viscosité, ralentirait la cristallisation et permettrait de mieux observer les premières étapes. Il se forme ainsi de petits grains sphériques ou ovales, transparents, isotropes, que Vogelsang appelle des globulites; ils peuvent s'attirer, se grouper, se transformer mutuellement, de manière à former le squelette des cristaux. Quand le groupement polyédrique complet est empêché par la résistance extérieure, ils s'alignent et s'attachent pour constituer des cristallites; ceux-ci ne sont autre chose que des cristaux embryonnaires.

En réalité on a reconnu que ces globulites sont formés par des gouttes de solution sursaturée de soufre dans le sulfure de carbone, la présence de baume du Canada empêchant l'évaporation de ce dernier ⁽⁴⁾. Les alignements sont produits par les tourbillons cellulaires dus à l'évaporation du dissolvant ⁽⁵⁾. On ne peut donc considérer les globulites comme un intermédiaire entre l'état liquide et l'état cristallisé.

⁽¹⁾ L'exposé de Quincke n'est pas toujours très clair; la théorie de Vogelsang, très longuement détaillée dans ses Mémoires, est encore plus obscure; il en est de même de ce que j'ai pu connaître des travaux de Schreën (voir plus loin). Quant aux idées de Cartaud elles ont été reproduites par Osmond d'une manière forcément un peu vague, d'après des notes manuscrites très incomplètes laissées par l'auteur. Je résume ici ce que ces théories me paraissent avoir d'essentiel.

⁽²⁾ BRAME, *Comptes rendus*, t. XXXVI, 1853, p. 463.

⁽³⁾ VOGELSANG, *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, 1870, p. 156; 1871, p. 223, et 1872, p. 38.

⁽⁴⁾ BRAUN, *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 1899, vol. XIII, p. 39.

⁽⁵⁾ BÉNARD, *Thèse*, p. 9.

14. *Théories de Schrœn et de Cartaud.* — La conception d'un stade précristallin a été également adoptée par Schrœn ⁽¹⁾ et par Cartaud ⁽²⁾ et rattachée par eux à la formation des cellules. Schrœn a observé la cristallisation de substances variées au microscope et pris des microphotographies nombreuses. Il se forme d'abord de fines granulations que Schrœn appelle des *péetroblastes*; ce sont des cellules renfermant un noyau et une enveloppe différenciés; elles se reproduisent par bourgeonnement et scissiparité comme les cellules vivantes, formant ainsi des amas qui se soudent ensuite pour donner un cristal; l'axe du cristal est formé par un alignement régulier de péetroblastes qui disparaissent au moment de la soudure.

Dans les idées de Cartaud, les premiers éléments des cristaux des métaux seraient de petites granulations amorphes qu'il appelle *métalloblastes*; elles résulteraient de tourbillons cellulaires très petits existant au sein du liquide, leurs parois se solidifieraient d'abord, puis, le plus souvent les cellules subiraient un changement interne qui les polarise pour ainsi dire et les rend susceptibles de s'aligner suivant des directions déterminées, comme les grains de limaille de fer le long des lignes de force d'un champ magnétique; les métalloblastes deviennent alors des *cristalloblastes* anisotropes. Les cristalloblastes alignés se soudent entre eux plus ou moins complètement en donnant soit des formations arborescentes, soit des enceintes polyédriques. L'évolution s'achève par la consolidation des arêtes et des parois et le passage à l'état solide du liquide qui remplit l'intérieur des cel-

⁽¹⁾ SCHRœN. On trouve des renseignements sur les travaux de Schrœn dans un petit livre du Dr BÉNÉDICT, *Biomécanisme ou néovitalisme en médecine et en biologie*, 2^e partie, traduit en français par Robert Tissot. Paris, Maloine, éditeur.

⁽²⁾ CARTAUD, *loc. cit.*

lules; les formations arborescentes donnent des cristallites, les enceintes polyédriques de petits cristaux.

15. *Expériences de Richards et Archibald.* — Richards et Archibald ⁽¹⁾ ont essayé de résoudre la question posée par les théories précédentes, à savoir l'existence d'un stade précristallin ou état amorphe intermédiaire entre l'état liquide et l'état cristallisé. Ils ont étudié, par la chronophotographie, la naissance et le développement des cristaux de chlorure de baryum et d'iodure de potassium en solution dans l'eau. Ils ont reconnu que le cristal, dès l'instant où il est capable de produire une action, sur la plaque photographique, a la même forme polyédrique que le cristal complètement développé.

Ces expériences ont été faites avec des solutions salines pures, en grande masse, qui ne donnent pas de cristallites; elles contredisent nettement l'existence d'un stade précristallin pour les cristaux qui se forment dans ces conditions. Elles ne prouvent rien pour des cristallisations effectuées dans des conditions différentes, en particulier pour celles qui se produisent dans des matières fondues, pures ou mélangées de traces d'impuretés. Il se forme alors très souvent des cristallites qui, ainsi que nous l'avons dit, sont formés par des groupements de cellules à contours arrondis. La matière qui remplit ces cellules possède tous les caractères des corps cristallisés, quand elle est refroidie depuis longtemps (excepté la forme polyédrique régulière). Mais les expériences faites jusqu'ici ne permettent pas d'affirmer qu'il en a toujours été ainsi et la question de l'existence d'un stade précristallin ne nous paraît pas résolue; elle se rattache à la formation des cellules à cause de la plasticité que celle-ci exige; c'est pourquoi nous aurons plus loin à examiner le sujet.

⁽¹⁾ *Proceedings of the American Academy*, 1901, vol. XXXVI, p. 341, et *Philosophical Magazine*, t. II, 1901, p. 488.

16. *But de ce travail.* — Il résulte de ce qui précède que la structure cellulaire est réalisée très souvent dans la matière inanimée, en particulier dans les corps solides. Elle peut être produite directement dans ces derniers par des fissures de retrait; le plus souvent elle est formée soit avant la naissance du solide (cellules de Bénard), soit au moment même du changement d'état (cellules de Cartaud). L'objet de ce travail est d'étudier comment se consolide le réseau cellulaire, ou comment il prend naissance pendant la solidification. Le phénomène, quelle que soit sa cause, sera désigné sous le nom de *solidification cellulaire*.

La première Partie sera consacrée à la *solidification des tourbillons cellulaires*.

Dans la deuxième Partie, nous étudierons les *mouvements que provoque dans le liquide la propagation de la solidification*, et nous montrerons comment l'organisation de ces mouvements conduit à une division cellulaire.

La troisième Partie comprendra l'*application, à la solidification du nitrate de soude, des résultats acquis dans les deux premières*.

PREMIÈRE PARTIE.

Solidification des tourbillons cellulaires.

17. *Emploi de la cire d'abeilles.* — Pour réaliser et étudier la solidification des tourbillons cellulaires, l'emploi d'une substance pure cristallisée n'est pas à recommander, car la formation des cristaux risquerait de détruire la division créée dans le liquide par les courants de convection. C'est pourquoi on doit s'adresser à une matière

amorphe, dont la solidification consiste simplement dans la suppression de la mobilité et l'augmentation considérable de la cohésion. J'ai opéré avec la cire blanche d'abeilles, pure ou mélangée de proportions diverses d'acide stéarique ou de paraffine.

Usage d'un bain de mercure. — Pour l'observation, il est commode d'opérer sur un bain de mercure, ce qui présente les avantages suivants :

1^o La surface libre du mercure, sur laquelle repose la nappe de cire fondue, est parfaitement horizontale;

2^o Elle forme un miroir parfait pour l'étude des tourbillons cellulaires par les méthodes optiques de H. Bénard ;

3^o On peut faire varier la vitesse de refroidissement en augmentant ou en diminuant la masse de mercure qui forme le bain ;

4^o La plaque de cire obtenue n'adhère pas au fond du vase et peut être facilement détachée après l'expérience.

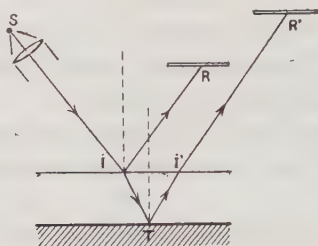
Aucun appareil spécial n'est indispensable. Le mercure est placé simplement dans un vase cylindrique large, en métal, que l'on chauffe à une température supérieure de quelques degrés au point de fusion de la cire. On verse à la surface du mercure la cire fondue en quantité suffisante pour obtenir une épaisseur de 1^{mm} à 2^{mm}.

18. *Examen optique préliminaire.* — Après quelques minutes de repos, on examine la nappe pour savoir s'il y existe des tourbillons cellulaires.

A cet effet, on emploie la méthode optique de Bénard : on éclaire la nappe par un faisceau de lumière parallèle provenant d'une source lumineuse punctiforme (image d'un arc électrique fortement diaphragmée), placée au foyer d'une lentille collimatrice dont l'axe est légèrement incliné sur la verticale. Le faisceau incident d'axe SI se

partage en deux (*fig. 2*) : un premier faisceau IR est réfléchi par la surface libre de la cire fondue; un deuxième (faisceau réfracté IT) traverse la nappe et rencontre la face inférieure; ce deuxième faisceau est réfléchi à son

Fig. 2.

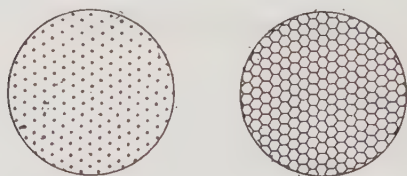


tour par la surface du mercure et traverse une seconde fois la nappe, il ressort suivant $TI'R'$ parallèlement au premier.

On obtient une représentation fidèle de la division cellulaire du liquide en recevant sur une plaque de verre dépolie l'un ou l'autre de ces faisceaux. Sur cette plaque, convenablement placée dans le faisceau réfléchi, on observe

Fig. 3.

(Extraite de la thèse de H. Bénard.)



(a)

Faisceau réfléchi.

(b)

Faisceau réfracté.

des foyers ponctuels correspondant aux cuvettes concaves qui forment les parties centrales des cellules (*fig. 3, a*). Dans le faisceau réfracté se dessinent, sur la plaque mise

au point, des lignes focales brillantes correspondant aux contours en relief des cellules (*fig. 3, b*). Ceci est utilisé à titre de simple renseignement sur l'état de la nappe avant la solidification.

19. *Observation de la solidification.* — Pour produire et observer la solidification, on laisse refroidir lentement le vase, après l'avoir entouré d'un revêtement mauvais conducteur, de manière que le refroidissement s'effectue uniquement par la surface libre. On éclaire la nappe par des rayons inclinés sensiblement à 45° sur la verticale en plaçant le vase devant une fenêtre éclairée ou un arc électrique. L'intensité de la lumière diffusée suivant la verticale est alors maximum. Si l'on place l'œil au-dessus du bain, sur la verticale qui passe par le centre de la cuvette, la nappe apparaît complètement obscure lorsqu'elle est tout entière à l'état liquide, car les surfaces réfléchissantes du mercure et de la cire liquide ne diffusent vers l'œil aucune lumière.

Dès que la solidification commence, les premières parcelles qui se solidifient se détachent vivement sur le fond noir formé par le bain de mercure et les moindres détails du phénomène apparaissent ainsi avec une netteté remarquable. On suit la croissance du solide; on s'efforce de saisir la marche du phénomène et les diverses particularités qu'il présente, jusqu'à ce que toute la nappe soit entièrement solidifiée. On continue d'ailleurs l'observation après la solidification, car il se produit souvent des changements intéressants dans le solide par suite du refroidissement qu'il subit.

19 bis. *Photographie et enregistrement cinématographique.* — L'observation à l'œil nu ne peut servir que pour avoir une première idée des aspects successifs de la nappe pendant la solidification; elle doit être complétée

par l'enregistrement photographique des phénomènes. A cet effet, la nappe étant bien éclairée comme il a été dit, on place au-dessus d'elle un appareil photographique à axe vertical, fixé sur un chariot qui permet de lui donner des mouvements de translation dans deux directions horizontales rectangulaires. On emploie un appareil muni d'un magasin de plaques et l'on prend une série de photographies à des intervalles aussi courts que possible pendant la solidification.

Ce procédé d'enregistrement est imparfait. J'ai pu le compléter en effectuant l'enregistrement cinématographique de la solidification. J'ai obtenu ainsi des documents d'un grand intérêt qui reproduisent l'histoire complète de la formation du solide. J'ai employé pour cela le dispositif suivant ⁽¹⁾ (*fig. 4*) :

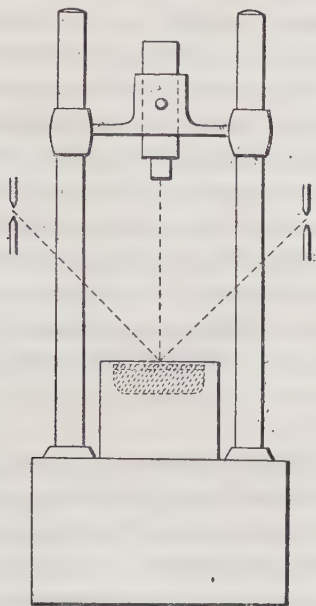
Le vase contenant le bain de mercure et la nappe de cire est placé sur un socle en pierre de taille, entre trois colonnes de fonte massives formant un bâti extrêmement résistant qui supporte le chrono-enregistreur. L'objectif de ce dernier est tourné vers le bas et a son axe vertical. Cet axe passe par le centre de la nappe. La rotation du chrono est produite à l'aide d'un moteur électrique, réglé de manière à obtenir la vitesse normale qui permet de prendre 16 images à la seconde. Deux arcs électriques de 40 ampères placés latéralement dans les directions inclinées à 45° sur l'axe du chrono éclairent fortement la nappe.

La solidification cellulaire de la cire blanche d'abeilles ainsi enregistrée au cinématographe a été projetée devant la Société de Physique le 18 avril 1914, au Conservatoire des Arts et Métiers. Nous allons décrire les changements successifs de la nappe tels qu'ils résultent de l'examen

⁽¹⁾ Ce dispositif avait servi aux établissements Gaumont, pour des recherches de microcinématographie.

détaillé du film et de l'observation directe, plusieurs fois répétée, du phénomène.

Fig. 4.



20. *Description de la solidification cellulaire. Début de la solidification.* — La solidification commence à la surface libre par les points les plus froids qui sont les sommets des hexagones de l'état permanent limite. On voit apparaître à ces sommets d'abord des points blancs, puis des étoiles triangulaires dont les branches sont dirigées suivant les côtés des hexagones (Pl. I, fig. 1). Ceci montre que la solidification ne progresse pas uniformément autour des sommets ; la vitesse de propagation est maximum dans la direction des côtés.

L'apparition et la croissance du solide s'effectuent de la même manière à tous les sommets, lorsque les cellules

ont toutes la forme d'hexagones réguliers égaux; mais on sait que ce n'est là qu'un état limite qui pratiquement n'est jamais atteint. Il y a toujours dans certaines régions des irrégularités (polygones à 5, 6, 7 côtés inégaux, sommets quaternaires, cellules en voie de segmentation). Or on observe que la solidification débute toujours par ces sommets irréguliers (*Pl. I, fig. 1 et 2*); les côtés qui y aboutissent sont presque entièrement solidifiés avant l'apparition des petites étoiles triangulaires aux sommets des hexagones réguliers voisins. Les étoiles triangulaires relatives à deux sommets contigus ne tardent pas à se rejoindre (*Pl. I, fig. 2*), et en même temps la solidification progresse en profondeur, de telle sorte que les parois des cellules sont occupées bientôt par des cloisons solides, à l'intérieur desquelles se poursuit le changement d'état.

21. *Ligne et surface d'arrêt.* — L'enregistrement cinématographique met alors en évidence le phénomène suivant, que l'observation à l'œil nu montre également, mais avec moins de netteté : lorsque la solidification, progressant à partir des parois d'une cellule, atteint une certaine surface, elle se ralentit et cesse de se propager régulièrement vers la partie centrale. A la surface libre elle subit même momentanément un arrêt à peu près complet, marqué par la persistance à la même place, dans une série de photographies successives, d'une ligne de séparation très nette entre la partie opaque complètement solidifiée voisine des parois et la région centrale à demi liquide et imparfaitement transparente (*Pl. I, fig. 3 et 4*). Cette *ligne d'arrêt momentanée* est une courbe fermée tracée à l'intérieur de la cellule; sa distance aux côtés du polygone dépend de la composition du mélange et de la vitesse du refroidissement : dans une cellule hexagonale régulière, elle a la forme d'une circonférence ayant son centre sur

l'axe; elle se confond parfois avec la circonférence inscrite dans l'hexagone.

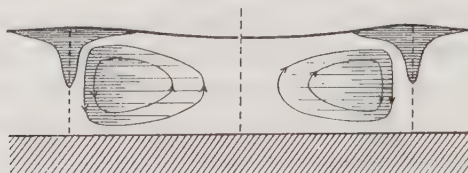
A l'intérieur de la *surface d'arrêt*, se continue le mouvement tourbillonnaire, comme le montre avec évidence l'entraînement des poussières par les courants de convection. Les particules de cire solidifiée se comportent comme les poussières et sont entraînées elles aussi par le mouvement : elles suivent les trajectoires des courants de convection, descendent le long des parois, cheminent parallèlement à la surface du fond et se relèvent avant d'atteindre l'axe. Il y a donc, à l'intérieur de la surface d'arrêt, une masse en mouvement en partie liquide, dont la transparence diminue graduellement par suite de l'augmentation du nombre des particules solides (*Pl. I, fig. 4 et 5*). Cette diminution graduelle de la transparence s'effectue à peu près simultanément dans toute la zone de transport; on y aperçoit très nettement les filets centripètes des parcelles solides, plus marqués dans certains azimuts. Les filets en question se relèvent avant d'atteindre l'axe, de telle sorte que celui-ci est entouré par une colonne de liquide plus chaud parfaitement transparente et ne renfermant aucune particule solide. La colonne axiale présente parfois des ramifications en forme d'étoile dont les branches sont dirigées tantôt suivant les rayons, tantôt suivant les apothèmes de l'hexagone; elle se rétrécit progressivement et finit par n'être plus qu'une ligne verticale transparente qui disparaît à son tour (*Pl. I, fig. 6*).

22. Dans certaines cellules, une autre zone claire très mince, assez vaguement indiquée dans les photographies (*Pl. I, fig. 3 et 4*), s'observe pendant quelques instants le long de la ligne d'arrêt. Elle indique l'existence le long de la surface d'arrêt d'une couche de faible épaisseur, à peu près complètement liquide, qui doit être à une température légèrement supérieure à celle des couches voisines.

Son existence n'est que momentanée; elle disparaît bien avant la colonne centrale par suite des progrès de la solidification.

Une coupe verticale, faite dans une cellule quelconque quelques instants après l'arrêt, présenterait l'aspect

Fig. 5.



remarquable qu'indique la figure ci-dessus (fig. 5). On y voit trois parties bien distinctes présentant des opacités indiquées par des hachures plus ou moins serrées : la région complètement solidifiée entre les parois et la surface d'arrêt; la couche mince transparente qui la touche et qui rejoint la colonne centrale complètement liquide; enfin la zone intermédiaire en partie solidifiée. La solidification de la première région s'est effectuée dans un liquide au repos; comme H. Bénard l'a indiqué, *la surface d'arrêt qui la borne est une isotherme* ⁽¹⁾. Il en est autrement de la zone intermédiaire translucide; elle est en mouvement au début de la solidification et ce mouvement continue jusqu'à la fin dans la partie liquide de plus en plus rétrécie; cette région est mal délimitée, elle paraît enveloppée par les trajectoires des courants de convection.

23. *Explication de la surface d'arrêt.* — Une particularité remarquable dans ces expériences est l'arrêt momentané de la solidification le long d'une surface isotherme

⁽¹⁾ H. BÉNARD, *Revue générale des Sciences*, 1900, p. 1319.

particulière. On peut se demander quelle est la raison de ce phénomène.

Une première explication consiste à voir dans cet arrêt un fractionnement par congélation du mélange qui constitue la cire (myricine et acide cérotique). Il faudrait admettre alors que ce fractionnement a été produit par le mouvement tourbillonnaire et que celui-ci, agissant comme un centrifugeur, a transporté les parties les moins fusibles sur les contours des cellules. Mais je n'ai pu déceler des différences mesurables entre les points de fusion d'échantillons prélevés sur le contour des cellules et dans la région centrale; d'ailleurs on observe des lignes d'arrêt analogues dans la solidification cellulaire du nitrate de soude pur comme nous le verrons plus loin. C'est pourquoi, sans repousser absolument l'intervention du fractionnement par congélation, nous devons chercher une autre explication de l'arrêt de la solidification.

L'explication la plus simple serait la suivante : La région située aux sommets et sur les contours des cellules est sensiblement immobile d'après la forme des trajectoires (*fig. 1*). La solidification s'y poursuit sans être contrariée jusqu'à ce qu'elle ait atteint une zone suffisamment voisine de l'axe pour être réchauffée par les courants de convection. L'arrivée continuelle de liquide plus chaud dans cette zone entrave les progrès de la solidification et finit même par l'arrêter tout à fait à la surface libre, la propagation se faisant en profondeur le long des trajectoires du courant descendant de liquide froid.

On peut objecter que le liquide chaud apporté par les courants ascendants ne vient pas en contact avec le solide, le long duquel se maintient (d'après les lois générales de l'Hydrodynamique) une mince couche immobile. Or, cette couche est le siège du dégagement de chaleur résultant de la solidification; l'échauffement qui en ré-

sulte est localisé d'abord au contact du solide à cause de la mauvaise conductibilité de la substance; il y est retenu par les courants de convection opposés à la marche de la solidification. Dans cette couche immobile de liquide chaud la solidification ne peut plus progresser; elle s'arrête donc à la surface libre lorsque la masse solidifiée et le dégagement de chaleur qui lui est proportionnel ont été suffisants pour produire l'échauffement que nous venons d'indiquer. La convection et le dégagement de chaleur agissent donc d'une manière concordante pour déterminer l'arrêt de la solidification.

Quand l'épaisseur est un peu grande, il se produit plusieurs arrêts ou ralentissements successifs que l'on explique facilement : le dégagement de chaleur qui a produit le premier arrêt ne tarde pas à se dissiper par suite des progrès du refroidissement général, et la solidification reprend sa marche dans la couche de liquide immobile que nous avons signalée : un nouveau dégagement de chaleur se produit qui détermine bientôt un nouvel arrêt, suivi d'une nouvelle reprise, et ainsi de suite.

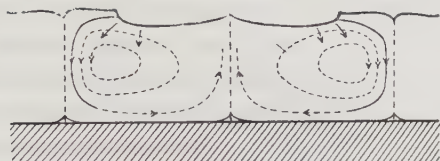
24. *Structure cellulaire de la plaque solide.* — Quand la solidification est achevée, la division cellulaire persiste dans la plaque solide et donne à celle-ci une structure remarquable qui s'élabore pendant la solidification et qui achève de s'établir pendant le refroidissement qui suit le changement d'état.

A l'intérieur de la cellule, les trois régions que nous avons distinguées (*fig. 5*) présentent une solidité inégale et résistent inégalement à l'action de toute cause de déformation. La plus stable est évidemment la région voisine des parois qui a été solidifiée la première; elle n'éprouve aucun changement notable pendant la solidification de la partie centrale et le refroidissement ultérieur.

Les causes de déformation qui interviennent pendant

la solidification sont : la persistance du mouvement tourbillonnaire et la diminution de volume qui accompagne le changement d'état. Occupons-nous d'abord de la première. Les courants de convection, à cause de la forme des trajectoires et du sens du mouvement, provoquent la descente de la matière solide le long des parois de la surface d'arrêt et la transportent vers l'axe (fig. 6).

Fig. 6.



La conséquence de ce transport est la formation à la surface libre d'une dépression brusque le long de la ligne d'arrêt et le relèvement de la colonne axiale qui se creuse à la base en forme de petit entonnoir et s'exhausse en monticule plus ou moins prononcé à la surface libre.

La structure intérieure de la cellule et le relief superficiel ainsi ébauché sont renforcés par le retrait qui accompagne et qui suit la solidification. La zone intermédiaire subit un affaissement général et se transforme en une plaine basse, limitée par un rempart circulaire souvent très abrupt le long de la ligne d'arrêt, pendant que le mamelon central à pentes moins prononcées se consolide; l'ensemble prend l'aspect d'un cirque lunaire ⁽¹⁾ (*Pl. II, fig. 7*).

25. La structure dont la formation vient d'être décrite dans ses grandes lignes peut être modifiée dans le détail par la rapidité plus ou moins grande de la solidification

⁽¹⁾ Voir à ce sujet : H. BÉNARD, *Sur la formation des cirques lunaires*, d'après les expériences de C. Dauzère (*Comptes rendus*, t. 154, janvier 1912, p. 260).

et par la composition différente du mélange; elle varie également avec l'épaisseur de la nappe. Quelle que soit la diversité des aspects particuliers qu'on observe, on y retrouve toujours les trois régions distinguées plus haut; chacune d'elles peut être plus ou moins étendue, la ligne d'arrêt peut être très rapprochée ou relativement éloignée du contour polygonal, le noyau central plus ou moins exhaussé peut avoir diverses formes. Par exemple, on observe très souvent que le piton unique est remplacé par une étoile à six branches dirigées suivant les apothèmes ou vers les sommets de l'hexagone (*Pl. II, fig. 8 et 9*). Pour les grandes épaisseurs, les arrêts successifs que nous avons signalés produisent à la surface de la plaque solidifiée des sillons concentriques au premier, mais de moindre relief.

Le retrait qui achève le modelage du relief à l'intérieur d'une cellule intervient également pour provoquer la formation d'un fossé superficiel peu profond, le long des côtés de l'hexagone, de telle sorte que les contours des cellules sont ainsi nettement marqués. Les mêmes détails se reproduisent d'ailleurs à l'intérieur de toutes les cellules, qui ne peuvent différer entre elles que par la forme du polygone cellulaire et de la ligne d'arrêt, car l'état d'équilibre permanent limite parfaitement régulier n'est jamais établi complètement dans la nappe au moment de la solidification. L'aspect général de la plaque solide est celui que présente un pavé formé de pierres taillées en forme de polygones à peu près égaux dont la grande majorité sont des hexagones réguliers. Cet aspect est celui des *pavés de géants* naturels que l'on aperçoit dans la section d'une colonnade basaltique par la surface du sol.

La structure intérieure de la plaque correspond à son aspect extérieur. Il y existe des surfaces de rupture facile qui sont : soit les plans des cloisons délimitant les cellules, soit les surfaces d'arrêt. En effet, il arrive souvent que des

fentes, provoquées par le retrait, se produisent dans la plaque solide pendant le refroidissement : lorsque ces fentes se font immédiatement après la solidification, elles suivent les contours des cellules; lorsqu'elles se font à température plus basse, elles suivent les lignes d'arrêt, sautant alors parfois d'une cellule à l'autre pour se prolonger. Dans les deux cas, elles séparent les cellules primitivement contiguës. Quand elles ne se produisent pas spontanément, on peut les provoquer en courbant la plaque entre les doigts avant qu'elle ne soit tout à fait froide, la surface libre étant à l'extérieur de la courbure. On sépare ainsi facilement les cellules les unes des autres et l'on peut les enlever individuellement comme les différents morceaux des pavés d'une rue.

26. Lorsqu'on place entre l'œil et une source de lumière une plaque de cire solidifiée à structure cellulaire dont l'épaisseur n'est pas trop grande, on reconnaît que les diverses parties ne sont pas également translucides (*Pl. II, fig. 9*). A l'intérieur d'une cellule, la transparence est en général maxima dans la zone intermédiaire à côté de la ligne d'arrêt; elle diminue brusquement quand on passe dans la région voisine des parois, beaucoup plus lentement quand on se rapproche du noyau central; c'est d'ailleurs sur ce dernier que l'opacité est en général la plus grande. On observe aussi, mais plus rarement, la disposition inverse : noyau et bords clairs, zone intermédiaire opaque. Dans les deux cas, le noyau et les bords paraissent avoir une même constitution, différente de celle de la zone intermédiaire.

27. *Solidification des tourbillons de deuxième espèce.* — Nous avons vu que les tourbillons cellulaires de deuxième espèce se produisent lorsque la nappe est recouverte d'une plaque ou pellicule solide mauvaise conductrice,

par exemple une plaque de verre. La division en couloirs parallèles et en cellules à parois inachevées, qui existe alors dans la nappe, peut persister jusqu'à la solidification et intervenir dans celle-ci, comme le fait la division cellulaire ordinaire dans une nappe en contact avec l'air libre.

L'observation se fait comme précédemment et fournit des résultats analogues. La solidification commence toujours à la face supérieure de la nappe, sur le trajet des cloisons le long desquelles descend le liquide froid (*Pl. III, fig. 10*); elle progresse peu à peu, en profondeur et à la surface, jusqu'à la ligne axiale qui se solidifie la dernière. La propagation de la solidification n'est pas uniforme et l'on observe comme précédemment une ou plusieurs lignes d'arrêt.

Toutes les particularités observées au moment de la solidification interviennent pour déterminer la structure de la plaque solide finalement obtenue. Celle-ci est divisée par les cloisons, solidifiées les premières, en bandes parallèles ayant sensiblement la même largeur et la même constitution. On y voit deux sortes de lignes parallèles, les unes sombres, les autres claires; la transparence est maximum le long des premières, minimum le long des dernières. Quelquefois les lignes sombres sont sur le trajet des cloisons qui séparent les couloirs, les lignes claires occupent la place des lignes axiales. Dans d'autres cas, la disposition inverse se trouve réalisée (*Pl. III, fig. 11*).

Lorsque les tourbillons de deuxième espèce résultent d'une pellicule flexible qui recouvre la nappe, on observe un relief de la plaque solide analogue à celui que donne la solidification cellulaire de première espèce, mais beaucoup moins accentué : une saillie très légère se forme le long des cloisons, une faible dépression sur les lignes axiales. Lorsque la face supérieure est couverte par une plaque de verre, il n'y a évidemment aucun relief, mais la structure périodique de la plaque solidifiée subsiste toujours.

28. *Influence de la cristallisation.* — La solidification cellulaire se produit sans aucun trouble et suit la marche que nous avons décrite quand la matière étudiée est une substance amorphe telle que la cire d'abeilles. Lorsqu'on opère avec une substance pure, qui cristallise en se solidifiant, comme l'acide stéarique, le phénomène est troublé par la cristallisation.

On observe toujours que les premières parcelles solides prennent naissance à la surface libre aux sommets ternaires qui sont les points les plus froids de la nappe liquide, puis d'autres parcelles solides naissent le long des contours des cellules; s'il s'agit des tourbillons de seconde espèce, on voit les premiers cristaux apparaître sur le trajet des cloisons comme nous l'avons expliqué. Le plus souvent les cristaux ainsi formés croissent rapidement suivant des directions particulières qui sont disposées d'une manière quelconque par rapport aux cellules; cette croissance provoque dans le liquide des mouvements qui seront étudiés plus loin. Le cloisonnement régulier de la nappe est alors complètement détruit et il n'y a plus de solidification cellulaire. Il reste néanmoins dans la plaque solide une trace visible de l'organisation cellulaire du liquide : les centres de cristallisation des divers grains qui la constituent sont situés sur le trajet des cloisons, de telle sorte que la structure réelle de la plaque est toujours sous la dépendance de la division créée dans le liquide par les courants de convection.

Il arrive parfois que des impuretés ralentissent la cristallisation et le développement exagéré des cristaux suivant des directions privilégiées; le cloisonnement du liquide est alors respecté par la solidification; la cristallisation modifie simplement la constitution interne des compartiments. Les cristaux qui ont pris naissance sur les cloisons se développent en forme de grappes et d'alignements qui présentent parfois des dispositifs d'une remar-

quable élégance. Tel est le cas figuré dans la planche III, représentant la solidification des tourbillons cellulaires de seconde espèce dans un échantillon d'acide stéarique impur du commerce; les impuretés se rassemblent dans la partie liquide qui occupe le centre des cellules incomplètement solidifiées de la figure 11.

29. *L'épaisseur limite.* — Pour que les phénomènes de solidification cellulaire se produisent, il faut qu'il existe au moment de la solidification des tourbillons cellulaires dans la nappe liquide. Or, H. Bénard a décrit les transformations qu'éprouvent les tourbillons cellulaires pendant le refroidissement lent d'une nappe de spermaceti de faible épaisseur.

A mesure que la température s'abaisse, on voit diminuer les dimensions transversales des cellules et augmenter le nombre de celles qui remplissent une surface donnée. En même temps, le relief de la surface libre s'atténue et la convection, décelée par le mouvement des poussières en suspension, devient moins active. A une température suffisamment basse, la surface devient plane et les poussières paraissent immobiles; la convection est alors tout à fait inappréciable, le transport de chaleur à travers la nappe ne se fait plus que par conductibilité et rayonnement. Les tourbillons cellulaires disparaissent alors progressivement; on voit les contours des cellules devenir de moins en moins distincts jusqu'à ce qu'ils s'effacent complètement.

La température au-dessous de laquelle il n'y a plus de tourbillons dans la nappe est donc mal déterminée; néanmoins on peut l'apprécier d'une manière approchée, comme l'a fait H. Bénard pour le spermaceti qui fond à 48° . D'après son Mémoire, les températures de disparition dans son appareil pour diverses épaisseurs étaient les suivantes :

Épaisseurs.	Températures de disparition.
^{mm} 0,495.....	^o 73
0,640.....	62
0,755.....	53,5
1.....	51

J'ai obtenu de même avec l'acide myristique pur :

Épaisseurs.	Températures de disparition.
^{mm} 0,57.....	^o 78
0,66.....	73
0,72.....	70
0,84.....	63
1,19.....	pas de disparition (solidification à 59°).

On voit que la température de disparition est d'autant plus basse que l'épaisseur est plus grande, sans qu'on puisse formuler de loi plus précise à cause de l'indécision qui règne au sujet de la température de disparition.

On peut énoncer autrement les résultats précédents : *A une température donnée, il existe une épaisseur limite au-dessous de laquelle la convection est inappréciable.* Cette épaisseur limite est d'autant plus faible que la température est plus élevée. C'est là un cas particulier de l'existence dans tout liquide en mouvement d'une couche immobile adhérente à une paroi solide.

Si nous appliquons les résultats précédents à la température de solidification, nous sommes conduits à formuler la loi suivante : *Pour qu'il existe des tourbillons cellulaires au moment de la solidification et pour qu'ils puissent intervenir dans ce phénomène, il faut que l'épaisseur de la nappe soit supérieure à une certaine ÉPAISSEUR LIMITE*, dont la connaissance sera toujours imparfaite, mais qui joue dans la solidification un rôle capital. L'épaisseur limite pour le spermaceti est un peu supé-

rieure à 1^{mm} ; pour l'acide myristique, elle est voisine de $1^{\text{mm}},1$, pour la cire d'abeilles elle varie d'un échantillon à un autre.

Lorsque la nappe est recouverte d'une plaque solide, il existe également pour chaque température *une épaisseur limite* au-dessous de laquelle les tourbillons cellulaires de deuxième espèce ne peuvent exister; il en est ainsi en particulier pour la température de solidification. Cette épaisseur est formée par la réunion des deux couches immobiles adhérentes aux parois solides qui sont en contact avec les deux faces de la nappe. Pour cette raison, la valeur de l'épaisseur limite est bien plus grande que dans le cas de la convection à l'air libre et ses variations avec la température sont beaucoup plus prononcées.

30. Pour qu'il puisse y avoir solidification cellulaire, il est donc nécessaire que l'épaisseur soit supérieure à l'épaisseur limite et cette condition est en général suffisante. Dans le cas où l'épaisseur est inférieure à l'épaisseur limite, la nappe liquide est homogène au moment de la solidification; il n'y a aucune raison pour que la solidification commence en un point plutôt qu'en un autre, si la température est la même dans toute l'étendue de la surface libre. Cette dernière condition n'est pas réalisée en général dans un vase quelconque, les bords se refroidissent plus vite et la solidification débute le long des parois; au contraire, dans un vase très large, dont les bords sont protégés contre la déperdition de chaleur, les parties centrales se solidifient les premières. Dans les deux cas, on voit la transparence de la nappe de cire diminuer peu à peu sur une grande étendue mal délimitée, et l'opacité s'étendre uniformément dans toutes les directions autour des premières régions solidifiées; en même temps, la consistance des premières portions augmente, puis celles des dernières et l'on obtient finalement une plaque solide,

homogène comme le liquide primitif, dont elle diffère seulement par son opacité et sa cohésion. On peut dire qu'il y a dans ce cas *solidification continue*.

31. Les expériences qui ont fait l'objet de cette première Partie ont permis de découvrir un certain nombre de faits nouveaux; nous appelons tout spécialement l'attention sur les suivants :

1^o Les tourbillons cellulaires existant dans une nappe liquide persistent jusqu'à la solidification, pourvu que l'épaisseur soit supérieure à une certaine valeur minima. La solidification se produit alors sans détruire le cloisonnement du liquide et la plaque solide obtenue a une structure cellulaire des plus remarquables.

2^o La solidification éprouve souvent à l'intérieur d'une cellule un ou plusieurs arrêts ou ralentissements successifs, que l'on peut expliquer par le dégagement de chaleur qui accompagne le phénomène. Ce dernier résultat est susceptible d'être généralisé.

DEUXIÈME PARTIE.

Formation

d'un réseau cellulaire pendant la solidification.

32. *Mouvements provoqués par la solidification.* — La cause productrice des courants de convection calorifique qui donnent naissance aux tourbillons cellulaires est la différence de densité entre les parties froides et les parties chaudes du liquide, c'est-à-dire la pesanteur et la différence de température entre les deux faces de la nappe, qui agissent comme des causes extérieures.

Pendant la solidification interviennent également des

causes purement intérieures qui sont susceptibles de provoquer des mouvements dans le liquide au contact du solide et de réagir sur la marche du phénomène :

1^o La surface du solide formé se déplace comme un corps en mouvement dans un liquide; elle doit par conséquent être précédée d'une sorte de sillage, analogue à celui que l'on observe à l'avant d'un bateau.

2^o La solidification est accompagnée en général d'une diminution de volume; il y a par suite aspiration du liquide par le solide en formation.

3^o La solidification dégage de la chaleur; par suite deux effets se produisent :

a. Le liquide est échauffé au contact du solide; il s'élève et est remplacé par du liquide froid venant des régions voisines;

b. L'élévation de température, localisée dans les corps mauvais conducteurs au voisinage immédiat du corps solide en formation, a pour effet de diminuer momentanément la vitesse de solidification.

4^o Des tensions superficielles s'exercent à la surface de contact des deux phases entre elles et avec l'air; elles effectuent un certain travail quand cette surface varie.

Ces diverses causes agissent simultanément et il est bien difficile de séparer leurs effets. Elles sont provoquées par la propagation de la cristallisation; il est évident que l'intensité de leur action dépend étroitement de la vitesse de cette propagation.

Des phénomènes analogues interviennent dans la cristallisation d'une solution saline. Le dépôt de la matière saline diminue la concentration dans la zone qui avoisine les cristaux; il se produit alors des courants dits de *concentration* ⁽¹⁾ qui tendent à la rétablir, sans quoi la cris-

⁽¹⁾ Voir à ce sujet GAUBERT, *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, 1902, p. 223, et 1904, p. 6.

tallisation s'arrêterait. Le dégagement de chaleur qui accompagne le dépôt des cristaux, et la tension superficielle, jouent également un rôle dans la production de ces courants.

Dans un liquide à peu près pur qui cristallise en se solidifiant, les différences de concentration n'existent plus. On observe encore néanmoins dans ce cas des courants de convection très actifs produits par les autres causes énumérées. Je les ai déjà signalées brièvement dans des publications antérieures ⁽¹⁾. Je me propose aujourd'hui d'étudier plus en détail ces mouvements et d'indiquer comment ils donnent naissance à une division cellulaire sur la surface de séparation entre le solide et le liquide.

33. Cristallisation de l'oxyde de phényle.— J'ai observé de tels mouvements en étudiant au microscope la cristallisation de l'oxyde de phényle pur préparé par la méthode Sabatier et Mailhe ⁽²⁾. Cette substance se présente en gros cristaux prismatiques, incolores, appartenant au système orthorhombique et fondant à 28°; le liquide reste facilement en surfusion jusqu'à la température ordinaire.

Dans un petit cristalliseur en verre, j'ai fondu une masse suffisante de ce corps pour avoir une épaisseur de 2^{mm} à 3^{mm} et j'ai placé le vase contenant le liquide surfondu sur la plate-forme d'un microscope. La transparence du liquide et des cristaux rend l'éclairage et l'observation faciles. On provoque la cristallisation en introduisant un petit cristal dans le liquide. Cette cristallisation est lente : à 20° elle dure de 20 à 30 minutes; on peut suivre ses progrès en laissant l'œil à l'oculaire du microscope dont on modifie la mise au point s'il est nécessaire

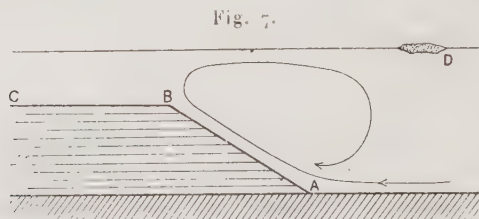
⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. 162, 1916, p. 385 et 597.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. 151, 1910, p. 492.

pendant l'observation. On a introduit dans le liquide de fines poussières (oxyde de fer) qui restent en suspension; elles sont entraînées par les mouvements internes qui sont ainsi rendus visibles. »

34. *Courants de solidification.* — Lorsque la cristallisation a été provoquée en un point de la paroi qui forme le fond du vase, elle progresse d'abord le long de cette paroi, puis vers le haut; il se forme des faces cristallines qui sont en général inclinées sur la surface du fond.

Soit AB une de ces faces (fig. 7) qui se déplace vers la droite pendant la croissance du cristal. Elle garde une



inclinaison constante pendant cette croissance, parce que l'angle dièdre de deux faces d'un cristal a toujours la même valeur. L'action des diverses causes énumérées au début (diminution de volume, dégagement de chaleur, etc.) a pour conséquence la production de mouvements du liquide que nous allons décrire :

On observe d'abord un glissement des couches inférieures qui marchent vers AB le long de la surface du fond; ce glissement s'observe à une distance relativement grande; à une distance plus faible, le liquide des couches supérieures situées vers la droite descend vers A; puis les deux courants se joignent et remontent le long de AB vers la surface libre, au voisinage de laquelle se produit une répulsion énergétique qui éloigne le liquide de l'arête B.

Il se produit ainsi un mouvement tourbillonnaire dont

le schéma est donné par la figure 7 et dont le sens est déterminé par le dégagement de chaleur qui accompagne le changement d'état : le liquide échauffé au contact du cristal tend à s'élever le long de AB vers la surface libre. Ce courant ascendant de liquide chaud est compensé un peu plus loin par un courant descendant de liquide froid. Ce mouvement est manifesté nettement par les poussières en suspension. On les voit marcher lentement vers le cristal le long de la surface du fond venant d'une distance de 3mm à 4mm; elles remontent ensuite le long de AB, gagnent la partie supérieure de la nappe et sont repoussées très rapidement jusqu'à une distance de AB qui est de l'ordre de 2 à 3 dixièmes de millimètre; certaines d'entre elles s'enfoncent dans le liquide, sont attirées de nouveau vers AB et ainsi de suite. Les poussières qui sont restées à la surface sont repoussées jusqu'en D et forment une bordure, visible surtout lorsque le cristal s'accroît.

La disposition, indiquée par la figure 7, de la face cristalline en voie de croissance est avantageuse pour l'observation de ces phénomènes, mais elle n'est point nécessaire; j'ai observé bien des fois de tels mouvements dans d'autres conditions, et ces observations conduisent à la conclusion suivante : *La propagation de la cristallisation provoque dans le liquide des courants et des tourbillons, dont la cause est multiple et dont le sens est déterminé par l'ascension des couches échauffées au contact du cristal.* Ces courants seront désignés dans la suite sous le nom de *courants de solidification*.

Les courants de solidification et les tourbillons qui en résultent se manifestent surtout lorsque la cristallisation est rapide, c'est-à-dire au début de la solidification dans un liquide surfondu dont la température initiale est inférieure de 10° à 12° au point de fusion (28°); le dégagement de la chaleur de fusion ralentit ensuite la cristallisation, les courants s'affaiblissent alors et sont peu visibles.

35. Les courants de solidification apportent au cristal le liquide dont il se nourrit; il se produit ainsi une sorte d'aspiration du liquide par le cristal qui a été déjà observée par Gaubert ⁽¹⁾ dans la cristallisation du thymol fondu sur une lame porte-objet; mais ce savant n'a pas signalé les mouvements tourbillonnaires dont nous venons de parler, lesquels d'ailleurs ne pouvaient se produire dans les conditions où il opérait.

L'importance de la découverte du mouvement tourbillonnaire produit par les courants de solidification réside dans la liaison qu'elle permet d'établir entre les phénomènes microscopiques de cristallisation dont il est ici question et les tourbillons cellulaires de convection calorifique étudiés dans la première Partie. Cartaud croyait que ces tourbillons sont nécessaires à la production des cellules de solidification dans les métaux. Pour que son idée soit vérifiée, il suffit de découvrir les centres autour desquels le mouvement tourbillonnaire s'organise.

36. *Les ondes de cristallisation.* — La cristallisation de l'oxyde de phényle permet d'observer une autre manifestation des mouvements du liquide, visible sur les faces mêmes des cristaux, tandis que l'aspiration dont il vient d'être question se produit à des distances relativement grandes. Ce sont les *ondes de cristallisation* que j'ai décrites dans une Note déjà citée ⁽²⁾.

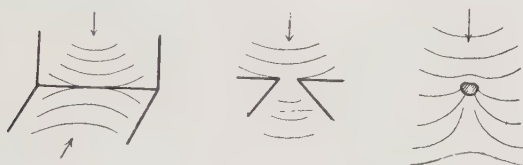
Observons la croissance d'une face plane, placée dans

⁽¹⁾ GAUBERT, *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, 1904, p. 233. — Dans la cristallisation du thymol, Gaubert a observé l'accroissement périodique du cristal, qui fournit une série d'anneaux d'un très bel aspect. Ce phénomène a été étudié par divers savants; je l'ai retrouvé moi-même dans l'acide stéarique, le soufre, l'aspirine, la diphenylamine. On doit le rapprocher des lignes d'arrêt concentriques que nous avons signalées dans la solidification cellulaire de la cire (§ 23) et l'on doit l'expliquer d'une manière analogue.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. 162, 1916, p. 385.

le champ du microscope. On y aperçoit une série d'ondes comparables à celles qu'on produit par une agitation continue d'un point de la surface libre d'un liquide. Elles contournent les obstacles tels que les grains de poussière placés sur leur trajet; elles passent par les petites ouvertures, après lesquelles elles s'épanouissent de nouveau en donnant une sorte de faisceau diffracté (*fig. 8*).

Fig. 8.

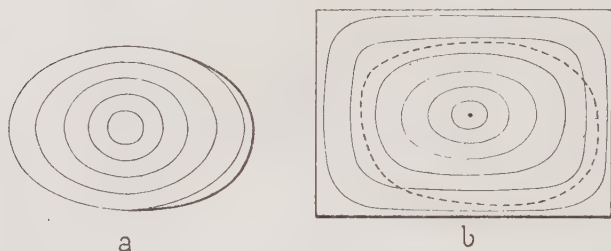


La marche des ondes de cristallisation est intimement liée à la formation des facettes cristallines; elle est toujours dirigée vers les arêtes. Sur une facette cristalline les ondes tournent leur convexité du côté de l'arête et marchent vers elle; elles s'évanouissent en la rencontrant, de telle sorte que cette arête et les faces adjacentes paraissent être sculptées peu à peu par les ondes de cristallisation.

Il est possible d'observer quelquefois l'instant et le lieu d'origine des ondes de cristallisation. A cet effet, on chauffe l'oxyde de phényle à une dizaine de degrés au-dessus de la température de fusion, on dépose au fond du bain un gros cristal de la substance, de manière qu'il présente en dessus une face plane un peu étendue. Ce cristal commence à fondre et ses bords s'arrondissent. On laisse refroidir le bain, la fusion se ralentit, puis s'arrête quand la température de fusion est atteinte. Le refroidissement continuant, le cristal recommence bientôt à croître : on voit alors partir d'un point de la région centrale du cristal une série d'ondes, paraissant

circulaires à l'origine qui se suivent et marchent rapidement vers les bords (*fig. 9, a*). Ces ondes se déforment en avançant, deviennent d'abord des ellipses, puis des rectangles à sommets arrondis; elles viennent ainsi s'appliquer sur le pourtour qui s'agrandit et se rectifie progressivement en prenant la forme rectangulaire (*fig. 9, b*). J'ai

Fig. 9.



pu ainsi observer très souvent des systèmes d'ondes concentriques issues d'un point de la face observée. C'est précisément autour de tels points que s'organise le mouvement tourbillonnaire des courants de solidification comme nous le verrons plus loin (§ 43).

37. Cicatrisation et croissance des faces d'un cristal. —

Les deux sortes de mouvements que nous venons de décrire contribuent l'un et l'autre à l'élaboration des faces et des arêtes d'un cristal. J'ai pu m'en assurer dans des observations nombreuses effectuées sur la cristallisation de l'oxyde de phényle. Celle-ci est déterminée en projetant un fragment de cristal dans le liquide en surfusion; la surface de ce petit cristal est en général très irrégulière. C'est à partir de cette surface que la cristallisation se propage, c'est vers elle que sont dirigés les courants de solidification qui prennent naissance immédiatement dans le liquide. Sur les parties planes de cette surface, apparaissent bientôt les ondes de cristallisation, qui agissent acti-

vement de manière à augmenter peu à peu l'étendue de ces faces. Sous l'action des ondes, les arêtes se rectifient, les irrégularités s'effacent, et bientôt des cristaux volumineux se trouvent constitués avec des faces planes unies et des arêtes rectilignes sur une grande longueur.

A partir de ce moment, le développement du cristal s'effectue d'une manière régulière, les faces restant planes et les arêtes rectilignes; elles se déplacent simplement en restant parallèles à elles-mêmes pendant que le cristal grossit. Il y a alors continuité parfaite dans le transport du liquide vers le cristal par les courants de solidification. C'est ainsi que se produit en général une cristallisation lente, en particulier celle de l'oxyde de phényle dans les conditions indiquées. Le rôle des ondes de cristallisation a été de produire la *cicatrisation* des faces du cristal introduit, phénomène déjà étudié par Maurain ⁽¹⁾ dans d'autres substances.

On voit se produire souvent sur les faces des accidents de croissance, sous la forme de lignes régulièrement espacées, qui paraissent étroitement liées aux mouvements des ondes. Ces accidents sont parfois effacés par la cicatrisation ultérieure et les faces redeviennent planes, mais bien souvent ils persistent et évoluent de manière à ébaucher un réseau cellulaire sur la face observée.

38. *Formation d'un réseau cellulaire.* — J'ai pu suivre l'évolution complète du phénomène en observant, pendant une vingtaine de minutes, la croissance d'une face à peu près horizontale, placée au fond d'un bain d'oxyde de phényle en surfusion. Les quatre photographies ci-jointes (Pl. IV) représentent quatre étapes successives des changements observés.

Les courants de solidification, manifestés par le déplace-

(1) MAURAIN, *Les états physiques de la matière*, p. 92.

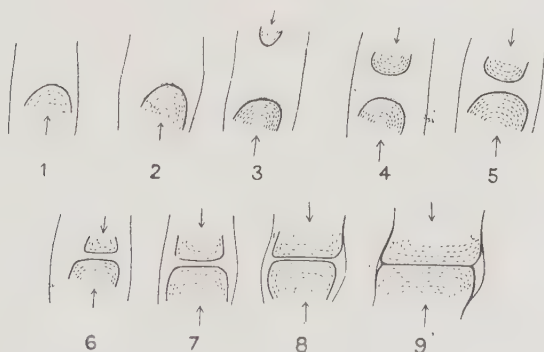
ment des poussières, étaient lents; ils se faisaient au début tout le long de la face observée, suivant des directions à peu près parallèles et perpendiculaires à l'une des arêtes limitant cette face. Parallèlement à ces directions, se sont développés des sillons en creux au long desquels se sont déposées des traînées de poussière; ces sillons d'abord à peu près rectilignes et équidistants sont les lignes noires de la figure 12 (*Pl. IV*). Dans la figure 13 (*Pl. IV*), ces lignes deviennent plus sinueuses; elles s'écartent en certains points, se rapprochent en d'autres de manière à ébaucher des contours de cellules. Celles-ci paraissent devoir se compléter, dans les figures 12 et 13 (*Pl. IV*), par la formation de cloisons transversales en forme d'arcs très réguliers, que l'on aperçoit sur le côté gauche des photographies. Ces arcs se dessinent en blanc, ils sont en relief par rapport au plan de la face primitive; chacun d'eux forme le contour d'une facette embryonnaire, inclinée sur le plan de cette face. Le mouvement ondulatoire que nous avons décrit (§ 36) commence à se manifester dès la première apparition de la facette, il devient bientôt très actif; les ondes, qui ont la forme de l'arc limitant le contour, remontent le plan incliné de la facette et s'évanouissent en touchant le contour. D'autres facettes moins visibles que les premières se développent à côté d'elles et sont le siège d'un mouvement ondulatoire inverse. Les contours des deux facettes opposées semblent poussés par les ondes de chaque côté et s'appliquent l'un sur l'autre en se rectifiant; l'arête d'un petit cristal se trouve ainsi constituée, elle se consolide peu à peu et bientôt le cristal est entièrement formé. *On obtient finalement entre les sillons longitudinaux du début des séries de petits cristaux qui paraissent logés à l'intérieur de cellules, dont les contours en creux sont les lignes noires des figures 14 et 15 (Pl. IV), tandis que les arêtes en relief sont représentées par les lignes blanches transversales.*

Il y a lieu de remarquer que toutes les arêtes sont parallèles; les petits cristaux sont donc semblables et semblablement placés à l'intérieur de chaque cellule.

J'ai pu suivre à plusieurs reprises la formation de cette structure cellulaire sur une face plane existant antérieurement. Elle persiste parfois jusqu'à la fin de la cristallisation, mais souvent les cristaux voisins se soudent entre eux et les ondes de cristallisation effacent les aspérités.

39. *Formation des arêtes cristallines.* — Le développement de la structure cellulaire n'est pas le seul résultat intéressant de l'expérience précédente. Il faut noter également qu'elle a permis de suivre d'une manière complète l'évolution d'une facette et d'une arête cristalline. *Cette arête a au début une forme curviligne régulière et ne se*

Fig. 10.



Étapes successives de la formation des arêtes et des faces d'un petit cristal. Les contours ont été calqués sur les photographies de la planche IV. On a figuré les ondes de cristallisation en pointillé; leur sens de marche est indiqué par des flèches.

rectifie que progressivement sous l'action des courants de solidification et des ondes de cristallisation. Je reproduis ci-dessus (fig. 10) le schéma des transformations succes-

sives qu'elle subit. On voit qu'elle résulte de la soudure de deux facettes embryonnaires opposées.

On n'aperçoit pas toujours aussi nettement les diverses étapes ici reproduites, parce que les courants de solidification ne sont pas toujours dirigés comme dans le cas précédent perpendiculairement aux arêtes qui limitent la face principale observée. Ils peuvent avoir une direction quelconque et les apparences dépendent de cette direction; mais dans tous les cas *les arêtes des petits cristaux sont formées par des lignes d'arrêt, toujours courbes au début, du mouvement ondulatoire*. L'arrêt et la rectification de l'arête ne sont pas toujours provoqués par le développement de deux facettes embryonnaires dont les contours viennent s'aplatir l'un sur l'autre. Souvent un seul contour est visible et se rectifie de lui-même, les deux facettes prenant naissance de chaque côté.

Il arrive souvent que les ondes éprouvent une série d'arrêts périodiques (*Pl. V, fig. 17*) le long de certaines lignes tout à fait analogues aux lignes d'arrêt de la solidification de la cire et à celles qui donnent lieu aux phénomènes d'accroissement périodique déjà signalés (§ 33, note). Ces lignes semblent éprouver de la part des ondes de cristallisation des poussées qui les déforment et leur donnent l'apparence de festons plus ou moins réguliers. Ce sont évidemment les limites des couches cristallines déposées. Le long de ces lignes festonnées se creusent des sillons du côté opposé à celui par lequel arrivent les ondes; ces sillons paraissent plus profonds dans les parties rentrantes. Chaque dent du feston est destinée à devenir un petit cristal dont les arêtes seront formées par la rectification progressive des courbes qui la limitent. On peut suivre facilement l'évolution de ces arêtes au microscope.

40. *Persistance du réseau cellulaire.* — Les ondes de cristallisation ont pour effet de niveler les faces et de faire

disparaître les irrégularités accidentelles et aussi les facettes plus ou moins développées des *petits cristaux dérivés* dont nous venons d'indiquer la formation. On observe cette disparition dans les dernières couches déposées, lorsque l'épaisseur du liquide est suffisamment grande; ces couches paraissent parfaitement homogènes et transparentes à l'examen microscopique. A cause de cette transparence, elles permettent une mise au point imparfaite sur les couches inférieures, dont le dépôt avait été accompagné des phénomènes que nous venons de décrire. Cette mise au point révèle quelquefois la disparition de toute structure cellulaire. Mais bien souvent la soudure des arêtes et des faces embryonnaires des petits cristaux ne s'est point faite; on revoit alors en visant à des profondeurs croissantes les étapes successives par lesquelles est passée la face cristalline observée.

Pour que la structure cellulaire du début reste ainsi visible, il est nécessaire évidemment que les parois et la région centrale des cellules aient des propriétés différentes, en particulier un indice de réfraction différent. Il faut donc que la matière renferme quelques impuretés, qui se sont séparées au moment de la cristallisation et ont été transportées par les ondes sur les contours des cellules. L'étude de la cristallisation du nitrate de soude confirmera ce résultat.

L'action des ondes de cristallisation se poursuit comme nous venons de le voir jusqu'à ce que la solidification progressant de bas en haut ait atteint la surface libre. Il arrive parfois que les ondes restent gravées sur cette surface et que le retrait du liquide à la fin de la solidification exagère le relief, de telle sorte qu'on peut obtenir une excellente photographie de ces ondes solidifiées (*Pl. V, fig. 16*).

41. *Explication des ondes de cristallisation.* — Les ondes

de cristallisation sont un des effets que provoque la croissance du cristal à la surface de contact du solide et du liquide. Gaubert ⁽¹⁾ a observé autrefois ces ondes dans la cristallisation d'une solution aqueuse de nitrate de plomb; il a indiqué leur rôle dans la formation des *faces vicinales* des cristaux, lesquelles sont analogues aux facettes des petits cristaux dérivés de l'oxyde de phényle; mais il n'a pas signalé les lignes d'arrêt de ces ondes, ni la naissance des arêtes embryonnaires qui ont une forme courbe à l'origine, ni la formation du réseau cellulaire. L'étude de l'oxyde de phényle m'a permis de compléter les observations intéressantes de Gaubert qui m'étaient tout à fait inconnues au moment de la publication des premiers résultats de mes expériences ⁽²⁾.

Au sujet de la nature des ondes de cristallisation, Gaubert formule l'hypothèse suivante : « Elles ne sont autre chose que les limites extérieures des couches cristallines déposées rendues visibles grâce à l'inégalité des indices de réfraction du solide et du liquide. » Ce qui revient à dire que les ondes ne sont autre chose que des arêtes cristallines en voie de formation.

Cette conception paraît très plausible et explique la plupart des propriétés des ondes, entre autres ce fait qu'elles sont arrêtées par les arêtes en formation et s'ap-

(1) GAUBERT, *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, 1902, p. 223; 1904, p. 6.

(2) Pendant l'impression de ce travail a paru une note posthume de R. Marcelin (*Annales de Physique*, septembre-octobre 1918, page 185) qui a observé des phénomènes analogues aux ondes de cristallisation de l'oxyde de phényle dans la cristallisation d'une solution alcoolique de paratoluidine. Les cristaux de paratoluidine, d'après cet auteur, se développent non pas en profondeur, mais en surface, par alluvions successives. Les couches de matière qui se déposent progressent en conservant une épaisseur bien uniforme. Les bords de ces couches ont d'ailleurs une forme géométrique parallèle aux arêtes rectilignes des cristaux définitifs, ce qui les différencie des formes courbes que j'ai obtenues.

pliquent exactement sur elles. Mais la flexibilité et la mobilité des ondes concordent mal avec la rigidité que l'on attribue d'habitude aux cristaux et à *leurs limites*. On ne s'explique par surtout la régularité extrême des ondes et des arêtes naissantes qui ressemblent à des fils tendus au travers d'un courant de liquide qui coulerait à la surface des cristaux.

Pour comprendre la formation de ces courbes régulières, *il est nécessaire de faire intervenir la tension superficielle*, qui existe à la surface de contact du solide et du liquide. Pour que cette tension puisse produire de tels effets, on doit admettre qu'elle agit sur une surface encore à demi-fluide, qui ne possède pas encore la rigidité caractéristique de l'état solide cristallisé.

Nous sommes ainsi conduits à admettre qu'il y a sur la face observée *une couche de matière plastique dont la consistance est intermédiaire entre celle du liquide et du solide cristallisé*. Les autres propriétés de cette matière sont d'ailleurs celles des corps cristallisés : par exemple elle paraît claire entre deux nicols croisés, quand on l'examine au microscope polarisant; son état est analogue à celui de l'oléate d'ammoniaque de Lehmann ⁽¹⁾. Ceci nous permet de conserver en la complétant l'explication de Gaubert relative aux ondes de cristallisation; rien ne s'oppose en effet à ce que les bords des couches cristallines déposées aient une forme déterminée par la tension superficielle, puisqu'ils sont aisément déformables.

Ceci contribue également à résoudre la question de l'existence d'un stade précristallin, ou état intermédiaire entre l'état liquide et l'état cristallisé. Cet état existe bien à la surface des cristaux d'oxyde de phényle en voie de croissance; mais ce n'est point celui de la matière amorphe

⁽¹⁾ LEHMANN, *Bulletin des séances de la Société française de Physique*, année 1909, p. 95.

comme le croyait Cartaud (§ 14, 15), c'est celui des cristaux mous de Lehmann. Quoi qu'il en soit, les expériences de Richards et Archibald sont nettement contredites par la forme courbe initiale des arêtes.

42. *Généralisation.* — Dans l'oxyde de phényle, la division cellulaire produite par les mouvements que provoque la cristallisation reste toujours très incomplète; à peine ébauchée, chaque cellule se transforme en un petit cristal.

On retrouve dans d'autres substances les sillons en creux, les arcs en relief et les lignes d'arrêt festonnées que montrent les photographies précédentes; on voit souvent les divisions ainsi ébauchées se compléter et aboutir à la formation de véritables cellules, mais il est très rare que les courants de solidification et les ondes de cristallisation soient visibles. Néanmoins, il est naturel d'admettre que le mécanisme qui agit dans la cristallisation de l'oxyde de phényle fonctionne de la même manière dans les autres cristallisations et que : *La division cellulaire d'un cristal dans tous les cas où on l'observe est produite par les mouvements que provoque la croissance du cristal dans le liquide qui le baigne.*

43. *Condition de formation d'un réseau cellulaire stable.* — Je me propose de rechercher théoriquement les conditions de stabilité du réseau cellulaire construit par les mouvements que nous venons de décrire. Nous avons vu (§ 36) que les ondes sont issues parfois de centres de cristallisation, autour desquels elles forment des systèmes de courbes concentriques de rayon croissant. On obtiendra évidemment un réseau cellulaire plus parfait que celui des expériences précédentes, si l'on a plusieurs centres de cristallisation analogues, disposés dans le plan d'une face en rangées plus ou moins régulières. Les ondes

que nous supposons circulaires, parties en même temps de deux centres voisins se limitent mutuellement en se rencontrant; le lieu des points de rencontre est alors une ligne droite perpendiculaire à la ligne des centres en son milieu (*fig. 11, a*). Si les instants de départ ne sont pas simultanés, ce lieu devient un arc d'hyperbole (*fig. 11, b*) qui se rectifie peu à peu sous l'action des ondes comme le fait une arête cristalline au paragraphe 39.

Si les centres de cristallisation sont disposés en quinconces réguliers, les droites formées par les intersections

Fig. 11.



de toutes les ondes dessinent les côtés d'hexagones réguliers; chaque hexagone constitue une cellule dans laquelle

Fig. 12.



les ondes vont du centre à la périphérie (*fig. 12*). On a une disposition analogue mais moins régulière si les centres de

cristallisation sont disséminés sur la surface d'une manière quelconque ou si les ondes ne sont pas circulaires.

Pour qu'un tel réseau puisse prendre naissance et se stabiliser, l'existence d'un grand nombre de centres de cristallisation sur la surface du solide est nécessaire. Il faut en outre que la direction générale des courants de solidification soit compatible avec la symétrie du réseau; il faut également que les courants et les ondes de cristallisation agissent toujours de la même manière dans les couches successivement solidifiées.

44. *Les tourbillons cellulaires de cristallisation.* — Le flux de liquide est apporté par les courants de solidification et nous avons vu que ces courants donnent naissance à un mouvement tourbillonnaire (§ 34) dans la couche liquide qui touche la surface du cristal. Pour que les conditions précédentes soient satisfaites, il faut que ces tourbillons se logent à l'intérieur des cellules formées par les ondes de cristallisation. On obtient ainsi ce qu'on peut appeler des *tourbillons cellulaires de cristallisation*.

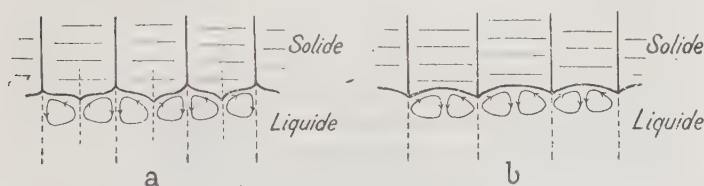
La couche de liquide dans laquelle ils se produisent est limitée au voisinage immédiat de la surface du solide; son étendue latérale est très grande par rapport à son épaisseur, comme celle de la nappe dans laquelle se forment les tourbillons cellulaires de convection calorifique.

Entre les deux sortes de tourbillons cellulaires, il n'y a d'autre différence que celle des dimensions qui sont ici microscopiques. Les trajectoires du liquide dans chaque cellule sont dans les deux cas des courbes planes fermées, situées dans des plans passant par l'axe de la cellule, et tournant autour d'un centre commun; le dispositif est donné par la figure 1 (Introduction).

Le sens de circulation sur ces trajectoires n'est pas déterminé par les considérations précédentes; nous avons vu qu'il en est de même dans les cellules de convection

calorifique où les deux sens opposés sont réalisés, selon la nature de la substance. On peut quelquefois, comme dans ce dernier cas, déterminer le sens de circulation par l'examen du relief de la surface solide. On a vu en effet (§ 34) que dans les courants de solidification de l'oxyde de phényle, le liquide chauffé localement tend à s'élever le long d'une surface solide inclinée. Donc, suivant que le centre ou les bords de la cellule solide seront en saillie ou en retrait, on aura l'un ou l'autre des sens indiqués dans la figure 25 *a* et *b*.

Fig. 13.



45. *Influence de la nature de la substance.* — Les considérations précédentes portent uniquement sur la symétrie du milieu liquide dans lequel s'est propagée la cristallisation. La symétrie du cristal lui-même n'intervient pas; elle ne peut avoir qu'une influence indirecte par les modifications qu'elle produit dans la direction des courants et dans la forme des ondes. C'est pourquoi les cellules se produisent dans des cristaux qui appartiennent à divers systèmes cristallins et dont les axes possèdent diverses orientations.

Dans les expériences sur l'oxyde de phényle que nous venons de décrire, les courants de solidification ont une direction qui est à peu près parallèle au plan de la face observée, et n'est pas compatible avec la symétrie d'un réseau prismatique hexagonal. C'est pourquoi un tel réseau ne peut s'établir d'une manière stable; les mouvements du

liquide et les tensions superficielles construisent simplement des ébauches de cellules (*Pl. IV*), dans lesquelles les contours ne sont jamais fermés et que les progrès de la cristallisation font le plus souvent disparaître.

Nous verrons dans la troisième Partie comment la solidification d'une nappe de nitrate de soude fondu réalise les conditions indiquées ci-dessus et comment il se forme dans cette nappe un très beau réseau cellulaire dont l'existence et les propriétés confirment entièrement la théorie précédente.

46. L'étude de la cristallisation de l'oxyde de phényle m'a permis de découvrir les effets des mouvements provoqués dans le liquide par la solidification, à savoir : les courants de solidification, les tourbillons qui en résultent et les ondes de cristallisation. J'ai assisté à la naissance et au développement d'une arête cristalline, d'abord courbe, puis se rectifiant progressivement sous l'action des mouvements précédents. J'ai vu s'ébaucher un réseau cellulaire imparfait, dont chaque cellule contient un petit cristal; j'ai déduit de ces observations les conditions de formation et de stabilité d'un réseau cellulaire de cristallisation complet et régulier dont la réalisation sera l'objet principal de la troisième Partie.

TROISIÈME PARTIE.

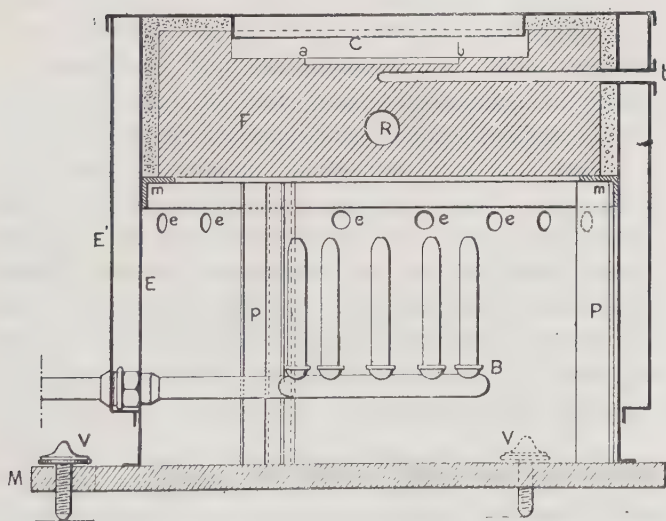
Solidification cellulaire du nitrate de soude.

I. — ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DU SEL FONDU.

47. *Description de l'appareil.* — L'étude de la solidification cellulaire du nitrate de soude ne peut être faite sur le mercure, parce que ce sel fond à 307°. J'ai employé

un appareil spécial, construit par M. Adnet, pouvant servir pour toutes les substances dont le point de fusion est compris entre 60° et 400° (fig. 14). La partie principale est un bloc de fonte F, cylindrique, de 8^{cm} d'épaisseur et de 35^{cm} de diamètre, chauffé par un brûleur à gaz B en forme de couronne de construction spéciale, auquel est adapté un régulateur de température R. Ce bloc est simplement posé sur une couronne de fer m, reliée par trois piliers de fer rigides P à une autre couronne en fonte M, formant la base de l'appareil. Cette couronne inférieure est munie de trois vis calantes V, permettant de rendre horizontale la base supérieure du bloc. Le tout

Fig. 14.



est entouré par une double enveloppe E, E' de forte tôle, qui protège l'appareil contre le refroidissement trop rapide et en même temps assure le tirage et l'évacuation des produits de la combustion. A cet effet, des trous e,

disposés à égale distance sur l'enveloppe intérieure, sont placés à hauteur de la flamme; ils permettent aux gaz chauds de passer dans l'enceinte comprise entre les deux enveloppes; dans celle-ci s'ouvre également l'orifice d'un tuyau de poêle de 1^m de long par lequel s'effectue le tirage et l'évacuation.

La partie supérieure du bloc est creusée d'une cuvette cylindrique C de 4^{cm} de profondeur et de 20^{cm} de diamètre. La partie centrale du fond de la cuvette est formée par un disque de cuivre noirci *ab*, parfaitement plan, qui est simplement posé dans une cavité pratiquée dans le bloc. Le bloc est percé de deux trous cylindriques dont les axes sont parallèles aux bases et situés dans des plans verticaux rectangulaires; ils se terminent en cul-de-sac sur l'axe même du bloc; l'un d'eux *t*, dans le plan de la figure, sert à loger un thermomètre ou un couple thermo-électrique pour la détermination des températures. L'autre R, représenté par sa section circulaire au milieu du bloc, contient le régulateur de température.

Le brûleur à gaz qui sert à chauffer l'appareil est constitué par trois couronnes concentriques dont une seule est représentée. La couronne intérieure est à flamme blanche; quand elle est seule allumée elle permet d'élever la température jusqu'à 200°. Les deux autres sont formées par des becs Bunsen munis de capuchons de toile métallique. Quand tout est allumé, la température peut être portée jusqu'à 400°.

48. *Fusion du sel.* — Pour faire une expérience, on chauffe l'appareil, dont la cuvette a été au préalable bien nettoyée, à une température suffisamment élevée pour que le sel introduit dans la cuvette y fonde rapidement. La durée de la chauffe est de 2 heures environ jusqu'à 360°. Pour obtenir une nappe complètement liquide, il faut chauffer à une température notablement

supérieure au point de fusion. En effet, la couche de sel fondu est très mauvaise conductrice. Il y a toujours une différence notable entre les températures des deux faces liquides. Cette différence augmente avec l'épaisseur; on peut s'en rendre compte par le Tableau suivant qui donne les températures du bloc (c'est-à-dire de la face inférieure de la nappe) au moment où la solidification commence à la surface libre; la température de cette dernière est alors nécessairement 307° .

Épaisseurs.	Températures du bloc.
mm	°
0,35.....	312
0,42.....	313
0,75.....	315
0,93.....	317
1,08.....	320
1,75.....	332

Il résulte de là que, si l'on veut opérer avec une épaisseur de $1^{\text{mm}},75$, il sera nécessaire d'élever la température du bloc au-dessus de 332° , si l'on veut que la face supérieure de la nappe soit au début de l'expérience parfaitement liquide.

49. *Mesure de l'épaisseur.* — L'épaisseur de la nappe est mesurée à l'aide d'un sphéromètre dont les pieds reposent sur une couronne de laiton, supportée elle-même par trois vis calantes, dont les pointes s'appuient sur les bords de la cuvette; la vis du sphéromètre est prolongée par une tige de laiton terminée en pointe dont l'extrémité reste toujours bien au-dessous du plan horizontal passant par les trois pieds.

Avant de chauffer l'appareil, on établit l'horizontalité du fond de la cuvette, à l'aide d'un niveau, en agissant sur les vis calantes qui supportent le bloc. On place la couronne de laiton sur les bords de la cuvette et on la rend

également horizontale. On allume le brûleur et l'on chauffe jusqu'à ce que la température désirée soit atteinte; on la maintient constante à l'aide du régulateur. On vérifie que l'horizontalité du fond de la cuvette et celle de la couronne n'ont pas été détruites. On pose sur la couronne les pieds du sphéromètre, on établit l'affleurement sur le fond de la cuvette, on le note avec soin; on enlève l'instrument. On introduit dans la cuvette la matière à étudier; elle fond et forme une nappe mince dont les deux faces sont horizontales. On replace le sphéromètre; on détermine l'affleurement sur la surface libre, on le note comme précédemment. La différence des deux affleurements donne l'épaisseur de la nappe avec une approximation de $\frac{1}{50}$ environ, suffisante pour le but que l'on se propose.

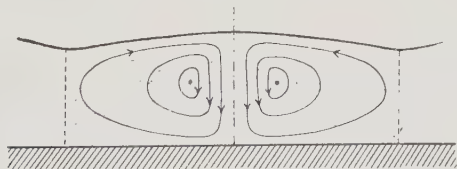
50. *Examen optique de la nappe.* — Pour reconnaître l'état de la nappe liquide, on emploie la méthode optique de Bénard déjà décrite dans la première Partie (§ 18). On dirige dans la cuvette un faisceau de lumière parallèle: une partie est réfléchi par la face supérieure de la nappe, une autre partie pénètre à l'intérieur et est absorbée par la plaque de cuivre noircie. On ne peut donc observer en lumière réfractée et l'on doit se contenter d'examiner le faisceau réfléchi par la première face. On reçoit ce faisceau sur une plaque de verre dépoli que l'on peut déplacer sur le trajet du faisceau (*fig. 2*). On obtient sur cette plaque une représentation très nette de la surface. Si l'épaisseur est suffisante, les tourbillons cellulaires se trouvent ainsi décelés par suite du relief superficiel qu'ils produisent et des phénomènes de réflexion que donne ce relief.

Nous avons vu que, dans le cas de la cire, on obtient dans le faisceau réfléchi sur la plaque de verre dépoli une série de points ronds très brillants (*fig. 3, a*), foyers ponctuels des cuvettes concaves qui occupent la partie centrale de

chaque cellule. Dans le cas du nitrate de soude, pour une épaisseur voisine de 1 mm , l'aspect est tout différent. On obtient des lignes focales brillantes tout à fait analogues à celles que l'on observe avec la cire en lumière réfractée (*fig. 3, b*). Ces lignes dessinent des hexagones moins réguliers que ceux de la cire et dont le contour est souvent inachevé (aspect qui rappelle un peu celui des tourbillons de l'éther à la température ordinaire). Ces hexagones sont les images des cellules qui existent dans la nappe. D'après la manière dont on les obtient, les contours hexagonaux doivent être des dépressions de la surface libre, les centres des cellules doivent former des coupoles convexes (*fig. 15*). Ce relief de la surface libre est l'inverse de celui que l'on observe dans la cire.

§1. *Sens de circulation.* — Le sens de circulation des tourbillons cellulaires est d'ailleurs également l'inverse de celui de la cire : le liquide chaud monte le long des parois, le liquide froid descend par l'axe de la cellule. On le voit en examinant le mouvement et le dépôt des poussières

Fig. 15.



qui se trouvent dans la nappe : à la surface libre, elles se rassemblent au centre des cellules en petits tas disposés en quinconces ; au fond de la cuvette, elles se déposent sur le contour des cellules. Ce sens de circulation, inverse de celui des tourbillons de Bénard, se retrouve dans les cellules que produit l'oxydation d'un bain de développement

à l'acide pyrogallique, comme je l'ai établi autrefois ⁽¹⁾. On le retrouve également d'après Deslandres ⁽²⁾ dans les tourbillons de l'atmosphère solaire.

Le relief de la surface libre, la forme des trajectoires des courants de convection et le sens de circulation sont donnés approximativement par la figure schématique ci-dessus (fig. 15).

§2. *Influence des impuretés.* — Le sens de circulation et le relief superficiel, que nous venons de décrire, se rapportent au nitrate de soude pur ou renfermant des traces indosables d'impuretés. Si l'on prend le nitrate dit *purifié* du commerce, dans lequel la proportion d'impuretés est de 2 à 3 pour 100, le sens de circulation et le relief superficiel redeviennent normaux, c'est-à-dire les mêmes que dans la cire et le spermaceti. La même interversion s'observe quand on mélange le nitrate pur avec 2 pour 100 de nitrate de potasse.

Le nitrate de potasse fondu possède le même sens de circulation que le nitrate de soude pur. L'addition de nitrate de soude permet encore de revenir au cas normal, mais il faut une proportion de sel de soude atteignant 33 pour 100 environ pour produire le changement de sens.

§3. *Observation du refroidissement.* — Quand on a reconnu l'état de la nappe liquide à 360°, on éteint les brûleurs et l'on suit la marche des températures décroissantes. On note l'indication du thermomètre de minute en minute, afin d'être renseigné sur la vitesse du refroidissement. Les nombres suivants ont été obtenus avec une couche de 0^{mm},50 d'épaisseur :

(¹) *La division cellulaire des bains de développement* (Association française pour l'Avancement des Sciences : Congrès de Toulouse, 1910, p. 180).

(²) *Comptes rendus*, 13 septembre 1909, p. 493.

Temps en minutes.	Températures.
0.....	356, ⁰ 5
2.....	350
4.....	343
6.....	338
8.....	332
10.....	327,5
12.....	322,5
14.....	317,5
(Début de la solidification superficielle.)	
16.....	312
18.....	308
20.....	304
22.....	299
24.....	295
26.....	291
28.....	287
30.....	283
32.....	279
34.....	275

§4. *Épaisseur limite.* — Pendant le refroidissement de la nappe, à partir de 350°, on observe de temps en temps quel est l'état du liquide en employant le procédé optique indiqué ci-dessus (§ 50). Lorsque l'épaisseur de la nappe est de l'ordre de 0^{mm},2 à 0^{mm},3, on voit les tourbillons cellulaires disparaître à une température qui se rapproche de la température de fusion quand l'épaisseur augmente : la température de disparition des tourbillons atteint la température de fusion pour une épaisseur de 0^{mm},4 environ.

Il y a donc comme pour la cire une *épaisseur limite* au-dessous de laquelle les tourbillons cellulaires ne peuvent jouer aucun rôle dans la solidification; elle est voisine de 0^{mm},4. La connaissance de cette épaisseur limite permettra le classement des résultats obtenus pour les épaisseurs croissantes que nous passerons en revue successivement.

55. Dimensions transversales des cellules du liquide. —

La photographie des cellules de convection calorifique du nitrate de soude fondu faite par les procédés optiques de H. Bénard permet de mesurer leurs dimensions transversales. Ces mesures manquent de précision à cause du défaut de régularité des cellules. On peut néanmoins apprécier grossièrement la valeur moyenne de la distance λ qui sépare les centres de deux cellules contiguës, et vérifier approximativement les lois quantitatives de Bénard. Si l'on calcule les valeurs du rapport $\frac{e}{\lambda}$ (e désignant l'épaisseur de la nappe), on trouve que ce rapport est compris entre 0,1 et 0,2, valeurs plus faibles que celle 0,3 qui est relative à la cire et au spermaceti.

II. — CRISTALLISATION

D'UNE NAPPE TRÈS MINCE DE NITRATE DE SOUDE.

56. *Méthode d'observation.* — On plonge une plaque de verre porte-objet, soigneusement nettoyée, dans le bain de nitrate de soude fondu dans l'appareil décrit ci-dessus (§ 47); quand elle est parfaitement en contact avec le liquide et qu'elle a pris sa température, on la retire du bain; elle emporte avec elle une couche mince adhérente de sel fondu.

Si l'on porte la plaque à l'extérieur, cette couche se solidifie rapidement; si on la laisse dans l'appareil en dehors du bain pendant le refroidissement de celui-ci, la solidification est lente.

La plaque solidifiée est examinée au microscope par transparence; il suffit en général d'un grossissement assez faible (50 ou 60 diamètres). Les aspects observés ne sont par les mêmes dans les deux cas précédents. Ils changent aussi beaucoup quand le nitrate contient des traces d'impuretés.

§7. *Solidification rapide. Nitrate de soude pur.* —

La couche de nitrate solidifiée est formée de grains cristallins irréguliers que l'on peut très bien distinguer à l'œil nu, car leurs dimensions sont de l'ordre de 1^{mm}. Certains de ces grains réfléchissent fortement la lumière; ils paraissent brillants quand on regarde la plaque. D'autres plus nombreux sont peu visibles dans ces conditions à cause de leur transparence, mais leurs contours apparaissent nettement.

Quand on examine la plaque au microscope, on voit que les premiers grains ont une surface striée, les seconds une surface unie ou finement granulée (*Pl. VII, fig. 21*). Au microscope polarisant, entre deux nicols croisés, les premiers présentent de vives colorations qui changent quand on tourne la plaque dans son plan; les autres sont obscurs ou présentent une teinte grise uniforme qui ne change pas quand on tourne la plaque. Nous rappellerons que le nitrate de soude cristallise dans le système rhomboédrique et possède les mêmes axes et les mêmes plans de clivage que la calcite. Par suite, l'axe ternaire ou axe optique du cristal est dans les grains à surface unie perpendiculaire à la plaque; dans les grains striés cet axe est oblique ou parallèle au plan de la plaque.

Le refroidissement a pour conséquence la production de fentes parallèles entre elles à l'intérieur d'un grain; leur direction est évidemment celle des plans de clivage du cristal (faces du rhomboèdre), elle varie d'un grain à un autre. C'est surtout dans les grains obliques striés que ces fentes se produisent; elles ne sont pas en général parallèles aux stries.

A l'intérieur d'un grain, on aperçoit souvent des sillons en creux, largement espacés, qui prennent naissance dans la région centrale et se dirigent vers les contours. Chacun d'eux est comparable au tracé, sur une carte, d'un fleuve et de ses affluents; d'abord très ténu, il s'élargit

peu à peu en se rapprochant du bord. Certains grains possèdent un noyau central arrondi, en relief. Ce noyau et les sillons précédents sont les seuls indices d'une division cellulaire possible dans le nitrate pur; il manquent d'ailleurs dans un grand nombre de grains dont la surface paraît parfaitement unie (*Pl. VII, fig. 21*).

58. *Nitrate de soude impur.* — Quand le sel contient des traces très faibles d'impuretés, l'aspect des grains devient complètement différent de celui qu'on observe avec le sel pur. Les grains sont alors des cristallites formés par des aborescences et des alignements de cellules dont les dispositifs sont excessivement variés; ils dépendent de la rapidité du refroidissement, de la proportion plus ou moins grande d'impuretés, de l'épaisseur de la couche. Il n'est pas possible de décrire tous les aspects; on peut néanmoins les ramener à deux types principaux.

Le premier type s'observe dans les grains dont l'axe optique est perpendiculaire au plan de la plaque (*Pl. VII bis, fig. 22 bis*). Il comprend un noyau central d'où est partie la cristallisation; il est formé par un groupement irrégulier de cellules, duquel partent six axes principaux d'alignement, faisant entre eux des angles de 60° ; chacun de ces axes est constitué par deux lignes parallèles festonnées ou par des rangées de cellules. De ces axes principaux se détachent, comme les nervures secondaires d'une feuille de la nervure centrale, des rangées transversales inclinées elles aussi à 60° sur la direction des axes. Ces rangées secondaires s'incurvent parfois à une certaine distance de l'axe; cette incurvation est produite soit par la rencontre d'un obstacle (amas de poussières, etc.), soit par un défaut de planéité de la lame de verre.

Le deuxième type est offert par les grains dont l'axe optique est oblique par rapport à la surface libre. Il est formé par quatre axes principaux d'alignement partant du

centre de cristallisation, deux de ces axes étant dans le prolongement des deux autres; ils forment quatre secteurs opposés par le sommet deux à deux et dont la grandeur dépend de l'inclinaison de la plaque par rapport à l'axe optique. Des rangées secondaires, parallèles aux axes, se détachent de ces derniers comme précédemment et forment un réseau de cellules, dont l'aspect diffère dans les quatre secteurs compris entre les axes; sur l'un de ces secteurs, le réseau est parfois à peine ébauché. Le refroidissement de ces grains à axe oblique produit très souvent des fentes parallèles au plan de clivage, comme dans le nitrate pur (*Pl. VII, fig. 22, région centrale*).

Une particularité intéressante s'observe quand on examine, entre deux nicols croisés, l'un ou l'autre des deux types de grains qui viennent d'être distingués. Un petit nombre de cellules (2 ou 3 au plus), isolées les unes des autres et disséminées dans toute l'étendue d'un grain, s'illuminent vivement entre les nicols croisés, dans un grain à axe optique normal à la surface; elles se détachent sur le fond noir formé par l'ensemble comme des fenêtres éclairées sur une façade sombre; quand on tourne la plaque dans son plan, ces fenêtres s'éteignent pour une orientation convenable, leur axe optique est oblique. Il résulte de là que chaque cellule possède une individualité propre et renferme en réalité un petit cristal sans arêtes ni faces géométriques, indépendant dans une certaine mesure des cristaux voisins.

Les cellules de nitrate de soude sont comparables à celles dont j'ai pu suivre la formation dans l'oxyde de phényle; mais les arêtes et les faces des petits cristaux n'ont pas eu le temps de se développer dans le nitrate de soude à cause de la rapidité de la cristallisation. Dans les deux cas, les axes cristallographiques sont parallèles pour la plupart des cellules formées à partir du même germe cristallin ou de la même face; dans quelques cellules seulement, en très petit

nombre, le parallélisme a été détruit par un déplacement accidentel, rigoureusement localisé à l'intérieur de la cellule.

Comme dans l'oxyde de phényle, les contours des cellules sont le plus souvent en creux par rapport à la surface générale du grain cristallin; dans ces creux se sont rassemblées les impuretés, chassées de la partie centrale des cellules par la cristallisation. Ceci semble indiquer que la cristallisation de l'intérieur a précédé celle des parois.

§9. *Solidification lente.* — Dans le cas d'une solidification lente, réalisée comme il a été dit, les dimensions des cristaux augmentent beaucoup; la superficie couverte par l'un d'eux peut être de l'ordre de plusieurs centimètres carrés; le champ du microscope est limité à une partie restreinte de cette superficie.

A l'intérieur d'un grain, l'aspect est le même dans ses grandes lignes que dans le cas d'une solidification rapide : la surface est unie sur une grande étendue quand le nitrate est pur; quand il y a des traces d'impuretés, il se forme souvent des cellules (à contours plus ou moins complets) dont les dimensions sont supérieures à celles que donne une solidification rapide.

L'examen en lumière polarisée permet de distinguer, comme ci-dessus, les deux types de grains dont l'axe optique a une direction différente par rapport à la surface libre. Ces deux types présentent dans leur aspect et leur structure des différences notables, analogues à celles qui ont été signalées (§ 58). En particulier, on observe, dans les grains dont l'axe est oblique, les fentes parallèles aux plans de clivage, que produit le refroidissement.

Dans ces mêmes grains dont l'axe est oblique, il se produit souvent des sillons et des courbes festonnées dont l'aspect rappelle celui des lignes d'arrêt périodique de l'oxyde de phényle. La photographie (Pl. V, fig. 18) est à ce point de vue tout à fait caractéristique. J'ai

rapproché dans la planche V cette photographie avec celle relative à l'oxyde de phényle (§ 39). La similitude est manifeste; elle deviendrait encore plus frappante si la photographie de la figure 18 (*Pl. V*) était agrandie à une échelle suffisante; il ne nous paraît pas douteux que l'origine des deux aspects ne soit la même. Les courbes festonnées des deux figures sont les lignes d'arrêt des ondes de cristallisation; elles sont susceptibles dans les deux cas de subir une série de changements et d'aboutir à la formation de cellules, puis de petits cristaux. Mais dans l'oxyde de phényle, les contours des cellules restent toujours incomplets et l'on aboutit tout de suite à des arêtes rectilignes; dans le nitrate de soude au contraire, la cellule achève de se former, et la fermeture des contours est bien avancée dans certaines régions de la photographie (*fig. 18, Pl. V*).

60. L'examen d'une couche très mince de nitrate de soude solidifié sur une lame de verre nous a fourni sur la formation des cellules des renseignements importants :

1^o *La présence de traces d'impuretés est nécessaire à la formation des cellules*, ce qui concorde avec la théorie de Quincke et les observations de Robin. Ces impuretés se rassemblent habituellement sur les contours des cellules.

2^o Quand il se forme des cellules, elles se groupent et s'alignent de manière à dessiner des cristallites dans lesquels se manifeste souvent la symétrie ternaire du nitrate de soude cristallisé.

3^o La ressemblance entre les aspects que présente la surface des grains du nitrate de soude et ceux dont on peut suivre la formation dans l'oxyde de phényle conduit à admettre que la même cause a produit les uns et les autres.

4^o La minceur de la plaque a permis l'examen en lumière polarisée et l'on a pu distinguer ainsi deux sortes de grains : ceux dont l'axe optique est perpendiculaire à la

surface libre, ceux dont l'axe est oblique ou parallèle à cette surface. Les aspects de la surface libre sont caractéristiques pour les deux espèces et nous permettront de les distinguer lorsque l'examen en lumière polarisée ne sera plus possible.

III — SOLIDIFICATION DES TOURBILLONS CELLULAIRES DU NITRATE DE SOUDE.

61. *Formation des premières parcelles cristallines.* — On opère sur une nappe de nitrate de soude qui a été introduite et fondue dans la cuvette de l'appareil décrit précédemment (§ 47, fig. 14). Nous avons vu comment on étudie l'état de la nappe liquide et comment on observe le refroidissement. Quels que soient les soins que l'on prenne, il y a toujours à la surface libre du liquide de fines poussières, qui se rassemblent au centre des cellules lorsque les tourbillons cellulaires existent, et se disposent au hasard quand l'épaisseur limite n'est pas atteinte. Or on observe toujours, quels que soient l'épaisseur et l'état de la nappe, que les premières parcelles cristallines se forment au contact de ces poussières; tout se passe comme si celles-ci servaient d'amorce à la cristallisation. Ce rôle des poussières a déjà été reconnu dans les solutions sursaturées et les liquides surfondus par R. Marcellin ⁽¹⁾. On doit le rapprocher de celui qu'elles jouent dans la condensation d'une vapeur sursaturée, où elles détruisent la sursaturation et servent de noyau pour la formation des premières gouttelettes liquides. Les places des amas de poussières, sur la plaque solide finalement obtenue, marquent les points où a débuté la solidification.

A partir de ces premières parcelles, la solidification progresse dans le plan de la surface libre; elle donne

(¹) MARCELLIN, *Comptes rendus*, 8 mars 1909. Voir aussi MAURAIN, *Les états physiques de la matière*, p. 161. Alcan, éditeur.

naissance à des cristaux ou cristallites à contours irrégulièrement dentelés, dont les dimensions croissent rapidement. Au début, ces cristallites offrent des aspects identiques à ceux qui se forment dans une couche très mince, sur une lame de verre (3^e Partie, II). J'ai pu m'en assurer en plaçant un microscope au-dessus de l'appareil et en observant pendant quelques instants la propagation de la cristallisation, bien que l'observation soit rendue très pénible par le rayonnement intense de la cuvette. Les cristallites naissants apparaissent ainsi comme formés de grappes de cellules, analogues à celles de la planche V, ne présentant rien de particulier en dehors des faits que nous avons signalés. Par les progrès de la solidification, ces grappes de cellules ne tardent pas à se modifier et la surface libre après refroidissement prend l'aspect qui sera décrit plus loin (3^e Partie, IV).

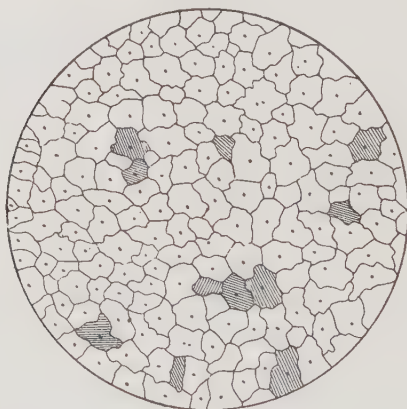
La formation des premières parcelles cristallines se fait de la même manière quelle que soit l'épaisseur de la nappe. Il n'en est pas de même de la propagation ultérieure de la cristallisation qui dépend de l'état de la nappe et de son épaisseur. Nous allons passer en revue successivement des épaisseurs croissantes.

62. *Épaisseur inférieure à l'épaisseur limite.* — Lorsque l'épaisseur est inférieure à l'épaisseur limite qui est 0^{mm},4 (§ 54), les premières parcelles solides apparaissent au hasard sur la surface libre, qu'il y ait ou non des poussières; elles sont très nombreuses et disséminées dans toutes les régions de la surface libre. Autour d'elles la solidification progresse dans toutes les directions. A un moment donné, chaque cristal en voie de croissance est enfermé dans une surface dont les dimensions vont en augmentant jusqu'à l'intersection avec les surfaces qui délimitent les éléments voisins. Ces intersections dessinent une surface prismatique irrégulière, à laquelle se limite la croissance du

grain cristallin considéré et qui le sépare des autres grains contigus. La plaque solide finalement obtenue est un assemblage de grains prismatiques transparents, qui ont été formés indépendamment les uns des autres et sont simplement juxtaposés sans aucun ordre apparent. Les divers grains ont d'ailleurs des formes et des dimensions différentes, car la cristallisation n'a pas débuté en même temps au centre de chacun d'eux; le développement des derniers nés a été arrêté par la rencontre des grains voisins.

La plupart des grains ont une surface à peu près unie et sont parfaitement transparents, c'est pourquoi ils sont difficiles à photographier. Quelques-uns d'entre eux ont une surface striée, paraissent blancs et opaques, les stries diffusant fortement la lumière (*fig. 16*). La comparaison

Fig. 16.



avec les aspects des grains obtenus en couche très mince, sur plaque porte-objet (*voir 3^e Partie, II*), montre que ces derniers sont formés par des cristaux dont l'axe optique est oblique ou parallèle à la surface libre, tandis que dans les grains transparents qui sont la majorité l'axe optique est perpendiculaire à cette surface.

63. *Épaisseur légèrement supérieure à l'épaisseur limite* ($0^{\text{mm}},4$ à $0^{\text{mm}},8$). — Il y a peu de changement dans les phénomènes tant que l'épaisseur reste comprise entre $0^{\text{mm}},4$ et $0^{\text{mm}},8$, bien qu'il existe alors des tourbillons cellulaires dans la nappe liquide au début de la solidification; car au voisinage de l'épaisseur limite ces tourbillons cellulaires sont peu stables et sont détruits complètement par la propagation de la cristallisation. Il ne peut donc y avoir de solidification cellulaire proprement dite.

Les grains cristallins se forment comme précédemment et se limitent mutuellement par des surfaces irrégulières qui n'ont aucun rapport avec les parois des cellules. La division cellulaire intervient seulement pour déterminer le centre de cristallisation de chaque grain et par suite le nombre total des grains. En effet les premiers cristaux apparaissent aux points de la surface libre situés sur les axes des cellules parce que ces points sont les plus froids et que les poussières qui servent d'amorce à la cristallisation y sont rassemblées (§ 61). Ces tas de poussières déterminent d'ailleurs une légère avance de la cristallisation d'autant plus grande qu'ils sont plus gros. Il résulte de là que les divers grains sont inégalement développés; ils ne sont pas contenus à l'intérieur des cellules, mais il y a autant de grains que de cellules.

64. *Épaisseur voisine de 1^{mm} . Solidification cellulaire.* — Lorsque l'épaisseur est voisine de 1^{mm} les dimensions des cellules croissent rapidement; l'avance due à la grosseur des poussières a de ce fait beaucoup moins d'influence. En outre la convection calorifique garde une grande activité à la température de solidification; les cloisons cellulaires sont stables et la propagation de la cristallisation ne les fait pas disparaître.

Il y a alors solidification cellulaire proprement dite, mais la marche du phénomène est l'inverse de celle qu'on

a observée pour la cire. La cristallisation débute au centre des cellules et progresse vers les cloisons. La région qui borde ces cloisons est la dernière qui reste liquide; les cloisons sont atteintes à peu près simultanément de chaque côté par la solidification des cellules contiguës qu'elles séparent. Les arêtes et les faces des cristaux ne peuvent d'ailleurs pas s'adapter exactement sur les parois et il peut y avoir d'un côté ou de l'autre une légère avance de la propagation; de telle sorte que la surface d'intersection de grains voisins est légèrement festonnée et ne se confond pas rigoureusement avec celle parfaitement unie des cloisons cellulaires, mais elle s'en écarte peu. La segmentation des bords de chaque cellule, que nous verrons plus loin, commence à se produire et contribue à l'irrégularité des contours cellulaires.

On retrouve dans la nappe, après solidification complète, la structure cellulaire qui existait dans le liquide; elle y est combinée avec la structure cristalline. Chaque grain cristallin remplit à peu près l'intérieur d'une cellule et possède par conséquent des dimensions notables. Les surfaces qui délimitent les grains sont voisines des cloisons cellulaires; elles constituent pour la plaque solide des surfaces de rupture facile. Par refroidissement et contraction, des fentes se produisent qui passent par leurs contours. Ces fentes se prolongent jusqu'à la base inférieure; elles séparent presque complètement les différents grains les uns des autres; on peut les enlever un à un et les soumettre à un examen individuel approfondi.

Il y a alors dans la plaque solide coïncidence presque complète entre le réseau cellulaire de Bénard, le réseau des joints des grains et celui des cellules de retrait. Cette coïncidence a déjà été signalée par Robin ⁽¹⁾ dans certains échantillons de métaux, mais elle se rapporte dans ses

(¹) ROBIN, *loc. cit.*

expériences à des réseaux microscopiques, tandis que nous l'observons ici dans des cellules de grandes dimensions.

65. *Épaisseur comprise entre 1^{mm} et 1^{mm},5.* — Quand on opère avec une nappe dont l'épaisseur est comprise entre 1^{mm} et 1^{mm},5, les premières parcelles cristallines apparaissent toujours aux centres des cellules où le plus souvent quelques poussières sont rassemblées; ces poussières marqueront dans la plaque solide les points où la solidification a commencé.

Les contours de ces premières parcelles sont peu réguliers (nous verrons plus loin quel est leur aspect microscopique); ils diffractent fortement la lumière. Quand la solidification progresse, ces bords forment un encadrement blanc se détachant nettement sur le fond noir de la cuvette, tandis que les parties centrales transparentes sont peu visibles et laissent apercevoir le fond comme le montrent les photographies (*Pl. VIII*).

La largeur de la bordure blanche des parties cristallisées est très réduite dans le nitrate de soude parfaitement pur, soumis à une première fusion dans l'appareil. Elle augmente quand on opère plusieurs fusions et solidifications successives. Le métal, dans lequel est creusée la cuvette, est alors très légèrement attaqué par le nitrate fondu et des impuretés (nitrate de fer, nitrite de sodium, etc.) sont introduites dans le bain. Elles favorisent comme nous le verrons plus loin la formation de la structure particulièrement remarquable des régions opaques.

Quand il y a des traces d'impuretés, l'opacité et la blancheur s'étendent parfois sur des surfaces assez considérables; on observe qu'elles disparaissent pendant les progrès de la solidification; certaines régions des photographies (*Pl. VIII*) sont à ce point de vue absolument démonstratives.

La cristallisation s'effectue donc en deux étapes : la

première correspond à la formation de la bordure blanche, la deuxième à l'élaboration définitive du cristal transparent par disparition de la structure provisoire des régions opaques.

66. *Segmentation des bords.* — Les parois des cellules du nitrate de soude pur sont des surfaces d'ascension du liquide chaud; elles doivent se solidifier en dernier lieu. Quand la solidification est suffisamment avancée, la partie centrale de chaque cellule, complètement solidifiée, doit donc être bordée par un canal liquide occupant le contour de la cellule et ayant une forme hexagonale plus ou moins régulière. L'expérience montre que ce canal existe, mais que ses bords sont creusés de profondes dentelures. A un moment donné, les bords de ces dentelures se rejoignent et le canal se segmente en un chapelet de *lagunes* ou de *puits* à peu près circulaires à l'intérieur desquels le mouvement tourbillonnaire continue, le liquide chaud montant par l'axe du puits et le liquide froid redescendant le long de ses parois; on est ainsi revenu au type normal de la circulation tourbillonnaire (*Pl. VIII, fig. 25*).

Dans chacun des puits ainsi formés, la solidification, progressant des bords vers le centre, subit une série d'arrêts ou ralentissements successifs qui sont marqués par autant de sillons circulaires dans la plaque solide refroidie; ces arrêts s'expliquent de la même manière que dans le cas de la cire (§ 23). La zone blanche, opaque, qui borde le puits, possède une certaine largeur et est séparée de la région transparente par une courbe bien visible, concentrique au bord, se confondant parfois avec une ligne d'arrêt produite auparavant. La fin de la cristallisation est marquée par le rétrécissement progressif des lagunes dont les bords se contractent et finissent par se rejoindre sur l'axe. A la place des puits on obtient alors des chapelets de taches circulaires, blanches, opaques (*Pl. VIII,*

fig. 26) qui parfois persistent dans la plaque solide après refroidissement complet, mais le plus souvent disparaissent bientôt, toute la nappe devenant transparente par suite de la soudure définitive des éléments cristallins.

67. *Épaisseur comprise entre 1^{mm},5 et 2^{mm}.* — Lorsque l'épaisseur est comprise entre 1^{mm},5 et 2^{mm}, les cellules de convection calorifique prennent des dimensions relativement grandes (de l'ordre de 1^{cm}) et perdent leur régularité. Les premières parcelles cristallines apparaissent toujours aux centres des cellules, mais dans chaque cellule naissent les uns à côté des autres plusieurs germes cristallins qui croissent simultanément, de telle sorte que l'intérieur d'une cellule contient plusieurs grains.

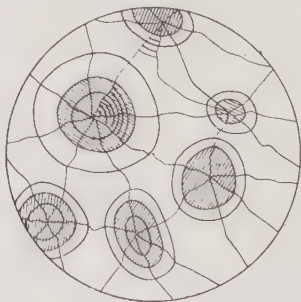
L'épaisseur de la nappe à partir de laquelle une cellule se divise ainsi en plusieurs grains est en relation avec la pureté de la substance. Il en est de même du nombre des grains à l'intérieur d'une cellule. Cette épaisseur diminue et le nombre des grains augmente lorsque la dose d'impuretés s'accroît. Quand le nitrate est tout à fait pur, il n'y a qu'un centre de cristallisation par cellule tant que la division cellulaire du liquide persiste. Quand la dose d'impuretés atteint 1 ou 2 pour 100, on n'observe jamais la solidification cellulaire, car plusieurs centres de cristallisation apparaissent à l'intérieur de la cellule, dès que l'épaisseur limite est atteinte.

Lorsqu'il y a simplement des traces d'impuretés, c'est pour des épaisseurs comprises entre 1^{mm},5 et 2^{mm} qu'apparaissent plusieurs germes cristallins, généralement en petit nombre (5 à 6 au plus), à l'intérieur d'une cellule. Les cristaux qui en résultent croissent simultanément avec la même vitesse, comme l'indique la continuité parfaite de la courbe qui sépare le liquide du solide quand on passe d'un grain à un autre. La vitesse de transport de cette courbe est la vitesse même de solidification;

elle dépend essentiellement du régime des courants de convection et nullement de l'orientation des axes cristallographiques qui varie généralement d'un grain à un autre.

Cette vitesse diminue au voisinage des centres d'ascension, où la convection devient plus active. Autour de ces centres se forment, vers la fin, les lagunes à bords circulaires que nous avons signalées. Les fentes qui délimitent les grains se prolongent normalement aux bords; elles sont dirigées suivant les rayons et convergent vers le centre. La lagune solidifiée, nettement délimitée par les sillons ou remparts circulaires correspondant aux lignes d'arrêt, est ainsi divisée en secteurs qui lui donnent un aspect étoilé des plus remarquables (fig. 17); à chaque

Fig. 17. (Calquée sur une photographie.)



Les parties couvertes de hâchures sont blanches et opaques dans la plaque solide.

secteur correspond un grain cristallin différent et une orientation en général différente des axes cristallographiques.

68. *Épaisseur supérieure à 2^{mm}.* — Quand l'épaisseur devient supérieure à 2^{mm}, la division du liquide par les courants de convection n'a plus aucune régularité. Il y a bien toujours à la surface des points ou des régions d'ascension du liquide chaud et de descente du liquide froid, mais ils sont disposés sur des courbes compliquées.

A ces courbes superficielles correspondent à l'intérieur de la nappe des cloisons à peu près parallèles, qui divisent le liquide en couloirs et compartiments tout à fait irréguliers.

Les poussières superficielles se rassemblent toujours aux régions de descente du liquide froid; c'est toujours par ces régions que la solidification commence. Il s'y forme comme précédemment plusieurs petits cristaux juxtaposés à la surface libre. Ces cristaux croissent rapidement et des plages assez étendues se trouvent bientôt solidifiées. Ces plages sont séparées par des canaux liquides, qui se rétrécissent peu à peu et se segmentent comme précédemment, en donnant des lagunes à contours arrondis où la convection se maintient jusqu'au bout; autour de ces lagunes, il y a toujours plusieurs lignes d'arrêt successives.

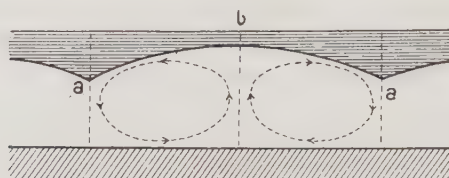
Au-dessous de la surface complètement solidifiée, la convection continue et produit un cloisonnement nouveau à compartiments plus petits qui sert de guide à la propagation en profondeur de la solidification. Ce cloisonnement est produit par les tourbillons cellulaires de deuxième espèce qui s'établissent dans la nappe liquide séparée de l'atmosphère ambiante par la croûte superficielle.

La solidification progresse plus rapidement le long des cloisons de descente du liquide froid; l'épaisseur de la plaque solide y est maximum. A partir de ces cloisons l'épaisseur de la plaque va en diminuant jusqu'aux centres d'ascension, qui forment les sommets d'une sorte de voûte creusée dans la plaque solide supérieure par les courants de convection du liquide sous-jacent. Les centres des lagunes superficielles, dont il vient d'être question, sont échelonnés le long des lignes de faite de cette voûte (*fig. 18*).

La texture de la plaque solidifiée n'est pas la même en ses différents points, ainsi que l'indiquent les différences d'opacité qui existent entre les diverses parties, comme

pour des épaisseurs plus faibles : les lignes de faite de la voûte *b* sont blanches et opaques, les côtés *a* sont transparents.

Fig. 18.



69. *Influence des impuretés.* — Les phénomènes que nous venons de décrire sont relatifs au nitrate de soude pur ou renfermant quelques traces indosables d'impuretés. Quand la dose d'impuretés atteint 1 à 2 pour 100, nous avons vu que le sens de circulation et le relief superficiel redeviennent normaux dans les tourbillons cellulaires du liquide.

Quand une nappe d'un tel liquide se refroidit, la solidification se produit en suivant la marche que nous avons décrite dans la première Partie. Les premières parcelles solides se forment aux sommets ternaires et la solidification progresse d'abord le long des contours des cellules, comme on l'a vu pour la cire ou plutôt pour l'acide stéarique (première Partie, § 20 et 28). Il se forme bientôt une croûte solide percée de trous ronds qui occupent les régions centrales des cellules. A partir de ce moment, la solidification se poursuit comme pour le nitrate pur : on observe les mêmes lignes d'arrêt circulaires et la même convergence vers les axes des puits des cristaux appartenant à des grains différents.

70. Nous venons de décrire la solidification des tourbillons cellulaires du nitrate de soude sous des épaisseurs

diverses. On doit rapprocher ces phénomènes de ceux qu'on a observés dans une nappe de cire.

Dans les deux cas, le cloisonnement du liquide persiste jusqu'au point de fusion et la solidification cellulaire se produit pourvu que l'épaisseur soit supérieure à une certaine valeur minima.

La marche de la solidification et la structure du solide sont déterminées dans les deux cas par l'état de la nappe liquide et le sens des courants de convection. Ce sens étant dans le nitrate pur l'inverse de celui de la cire, la solidification des diverses parties de la cellule se fait dans un ordre inverse : elle débute dans la région centrale et progresse vers les bords. Ceux-ci se segmentent à la fin en un chapelet de trous circulaires dans lesquels le mouvement tourbillonnaire continue jusqu'au bout. La solidification éprouve aux bords de ces trous des arrêts ou ralentissements successifs qui s'expliquent comme ceux de la cire. Les divers grains cristallins avoisinants se prolongent à l'intérieur des trous sous la forme de secteurs limités par des fentes qui convergent vers l'axe.

Quelques centièmes d'impuretés suffisent pour rétablir la marche normale de la solidification cellulaire, telle qu'on l'observe pour la cire.

IV. — EXAMEN MICROSCOPIQUE DE LA PLAQUE SOLIDE.

71. *Séparation de la croûte superficielle.* — Les grains cristallins qui constituent la plaque solide dans les expériences précédentes ont des dimensions transversales qui peuvent être comprises entre 1^{mm} et 10^{mm}. Pour connaître leurs structure intime, il faut soumettre la plaque à l'examen microscopique, comme cela a été fait pour les très faibles épaisseurs. A cet effet, la plaque solide doit être séparée en totalité ou en partie du disque de cuivre qui constitue le fond de la cuvette.

Cette séparation se fait très facilement lorsque la nappe a une épaisseur supérieure à 1^{mm}. Il existe alors des tourbillons cellulaires dans la nappe et la solidification commence à la surface libre par les centres des cellules de convection calorifique; elle progresse ensuite à l'intérieur des cellules vers les cloisons qui les délimitent. La propagation est rapide dans le plan de la surface libre, qui ne tarde pas à se couvrir d'une croûte superficielle, à partir de laquelle s'effectue en profondeur la croissance des cristaux. Cette croûte acquiert bientôt une épaisseur et une consistance suffisantes pour qu'on puisse l'enlever, sans la briser, avant que la solidification ne gagne le fond. La surface de contact entre le solide et le liquide, ainsi soustraite aux modifications ultérieures, garde la structure qu'elle avait au moment où la séparation a été faite.

La plaque solide ainsi obtenue possède, quand elle est encore chaude, une plasticité remarquable : elle se déforme et s'infléchit, comme le verre ramolli par la chaleur, sous l'action d'une force exercée sur un coin à l'aide d'une pince. Par refroidissement la flexibilité disparaît, les cristaux deviennent durs et cassants. La plasticité est surtout développée dans le nitrate pur dont les cristaux volumineux peuvent être isolés et soumis individuellement à la flexion; dans le nitrate impur, la division en un grand nombre de petits cristaux (§ 67) rend la plaque trop fragile pour que la flexibilité se manifeste.

On peut examiner à loisir sur ses deux faces et dans ses diverses régions la croûte superficielle séparée du liquide. J'ai opéré cet examen au microscope, avec un grossissement de 50 à 100 diamètres, en éclairant la plaque par transparence. J'ai pris un grand nombre de microphotographies, dont quelques-unes sont ici reproduites.

72. *Examen de la surface libre.* — L'examen de la surface libre montre parfois des aspects analogues à ceux

qui ont été décrits plus haut (3^e Partie, II) pour une couche très mince, solidifiée lentement sur une lame de verre, mais il y a souvent des différences notables qui tiennent aux conditions différentes de la cristallisation.

On observe toujours deux types de grains (que d'ailleurs on distingue souvent à l'œil nu) : ceux dont l'axe optique est normal à la surface libre, et ceux dont l'axe optique est oblique ou parallèle à cette surface. La surface des premiers paraît unie, au microscope comme à l'œil nu, ou finement granulée. Les grains obliques ont une surface striée et réfléchissante en général, mais les stries présentent des aspects extrêmement variés; elles sont parfois rectilignes, parfois courbes et festonnées. Ce sont les limites des couches cristallines déposées, ou lignes d'arrêt des ondes de cristallisation.

Dans les deux espèces de grains, les lignes d'arrêt ou de ralentissement de la cristallisation, formées sur les bords des lagunes vers la fin de la solidification superficielle (§ 66), sont marquées d'une manière très nette sous forme d'arcs réguliers occupant la largeur entière du champ; ces arcs sont parallèles aux bords des lagunes. Ils sont remplacés quelquefois par des zones d'aspect différent périodiquement espacées, produites par des variations périodiques de la vitesse de cristallisation (*Pl. IX*).

Des sillons parallèles, normaux aux lignes d'arrêt, se prolongent jusqu'aux bords des lagunes, plus généralement jusqu'aux lignes qui séparent, à la surface libre, le solide du liquide. Ils découpent sur ces bords des festons très beaux et très réguliers, dont la convexité est tournée vers le liquide; ces festons se conservent parfois dans les lignes d'arrêt parallèles aux bords, surtout pour les grains dont l'axe optique est normal à la surface (*Pl. IX, fig. 27*). Les sillons parallèles que nous trouvons ici peuvent être comparés à ceux par lesquels a débuté la formation

des cristaux dérivés de l'oxyde de phényle dans les photographies de la planche IV (2^e Partie). Ils indiquent, comme ces derniers, les directions des courants de solidification normaux aux bords de la partie solide.

Il est très rare que des cellules bien formées s'observent à la surface libre, parce que la cristallisation qui débute à la surface se propage en profondeur, comme nous allons le voir.

73. Examen de la surface de contact entre le solide et le liquide. — L'aspect que l'on découvre, quand on retourne la croûte superficielle séparée du liquide sous-jacent, est à peu près le même pour les divers grains et ne dépend à première vue que de la position des régions examinées par rapport aux cellules de convection calorifique. Nous avons distingué dans l'observation à l'œil nu deux régions dans la plaque solidifiée : l'une transparente dans les parties centrales des cellules de convection, l'autre blanche, opaque dans les parties latérales.

Au-dessous des régions transparentes par lesquelles la cristallisation a commencé, on observe généralement une surface unie ou finement granulée, formée par un réseau peu régulier de petites cellules ($\frac{1}{50}$ à $\frac{1}{100}$ de millimètre). Ce réseau manque souvent de netteté, les diverses mailles qui le composent étant plus ou moins complètement soudées entre elles, ce qui donne à la région examinée un aspect chagriné où ne se distingue nettement aucun contour (*Pl. XI, fig. 31, partie inférieure*).

Dans la bordure blanche, on aperçoit un réseau cellulaire très beau dont l'aspect ressemble beaucoup à celui des tourbillons cellulaires de convection calorifique. Les cellules ne sont pas toutes des hexagones réguliers, mais des polygones convexes dont les sommets sont formés le plus souvent par l'intersection de trois côtés faisant entre eux des angles voisins de 120°; les sommets quater-

naires sont peu nombreux et formés par deux lignes se coupant à angle droit. Les dimensions des cellules sont du même ordre de grandeur pour les divers grains; elles varient entre $0^{\text{mm}},05$ et $0^{\text{mm}},1$ selon les circonstances de l'expérience (*Pl. X, fig. 29*).

On aperçoit souvent à l'intérieur de chaque cellule des dessins de formes variées qui ont quelque analogie avec ceux que présente la surface libre des cellules obtenues dans la solidification de la cire. Souvent ce sont des courbes fermées concentriques, (*Pl. XI, fig. 32*, à droite) d'autres fois des stries très fines, parallèles, dont l'aspect est celui des ondes de cristallisation de l'oxyde de phényle; dans d'autres cas on aperçoit au centre un point brillant (*Pl. X, fig. 30*) d'où partent quelquefois des rayons divergents. Ces dessins indiquent des inégalités de relief comme on peut s'en rendre compte par la mise au point du microscope et aussi en observant la tranche d'un fragment détaché de la croûte : les points brillants des centres des cellules apparaissent alors comme des mamelons bien caractérisés (*Pl. XII, fig. 34*).

Les contours des cellules sont en creux en général, ils sont quelquefois formés par des chapelets de petites cellules (*Pl. XI, fig. 31*).

On passe de l'une à l'autre des régions que nous avons distinguées soit par une gradation continue, soit brusquement à travers une courbe de séparation nettement marquée; cette courbe se confond avec une des lignes d'arrêt de la solidification (*Pl. XI, fig. 31 et 32*).

L'étendue respective des deux régions dépend de la dose d'impuretés contenues dans la substance. Avec le nitrate le plus pur que j'ai essayé, quelques cellules se montraient seulement dans les retassures, tout à fait à la fin de la solidification des lagunes, le reste de la nappe gardant une transparence et une homogénéité parfaites pendant toute la durée de la solidification. Il est probable qu'avec le nitrate

absolument pur, il n'y aurait aucune cellule. Avec le nitrate renfermant quelques centièmes d'impuretés, le réseau des grosses cellules occupe la surface inférieure tout entière de la plaque solide. Ceci concorde tout à fait avec ce que nous avons vu précédemment (§ 38) pour la solidification d'une couche très mince de nitrate.

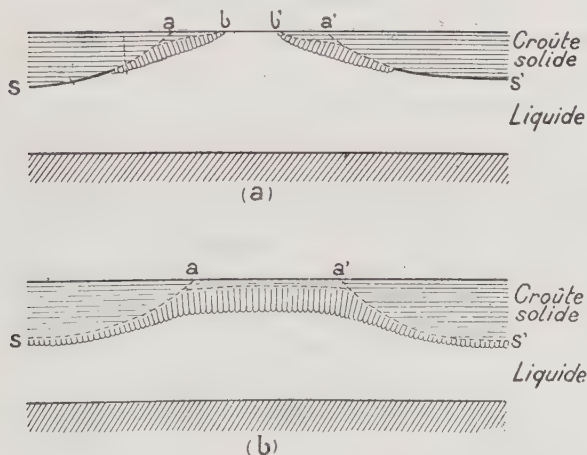
74. *Structure fibreuse de la croûte solide.* — La division cellulaire à grandes mailles dont nous venons de parler n'est pas localisée à la surface de contact entre les deux phases; elle se prolonge à l'intérieur de la croûte solide, comme on peut s'en assurer en examinant la tranche verticale d'un fragment détaché de la croûte. A l'œil nu ou à la loupe, *cette tranche montre une structure fibreuse*, la direction des fibres étant à peu près verticale, c'est-à-dire perpendiculaire à la surface libre.

Au microscope, on aperçoit un assemblage de prismes juxtaposés dont l'aspect rappelle tout à fait celui d'une colonnade basaltique (*Pl. XII*). La section de ces prismes par la face inférieure de la croûte solide donne le réseau des polygones cellulaires dont nous venons de parler.

Les arêtes et les faces latérales de ces prismes sont à peu près parallèles. Leur direction commune est toujours normale à la surface de séparation du solide et du liquide; elle est parfois verticale, le plus souvent légèrement inclinée. Tantôt ces prismes sont unis sur leur surface latérale et ont partout la même section (*Pl. XII, fig. 33*); tantôt ils présentent une série de ventres et de nœuds régulièrement alternés. Quelquefois ils restent entiers, sans aucune cassure, sur une grande longueur. D'autres fois ils sont segmentés par des divisions transversales en une série d'articles à peu près égaux (*Pl. XII, fig. 34*). Toutes ces particularités se retrouvent dans les colonnades basaltiques et ont été souvent décrites par les géologues.

Une analogie d'un autre genre est relative à la situation des prismes à l'intérieur de la plaque solide. Comme dans les coulées volcaniques, le faisceau des prismes du nitrate de soude prend racine à une distance notable de la surface libre; il est surmonté d'une couche solide non prismée, dont l'épaisseur varie avec la région de la plaque solide dans laquelle a été pris le fragment examiné. L'épaisseur de cette couche est maximum au-dessous des régions où la solidification a commencé, elle va en diminuant à mesure qu'on se rapproche des puits circulaires qui ont été les derniers solidifiés. Les fibres prismatiques sont développées surtout à l'intérieur de ces puits, parce que les impuretés s'y sont accumulées et ont permis la formation des cellules comme nous l'avons vu. C'est le faisceau de ces fibres qui constitue la bordure blanche des parties cristallisées dans les photographies de la planche VIII.

Fig. 19.



Deux étapes successives de la solidification d'une lagune.

Une coupe verticale faite dans la croûte superficielle autour d'un de ces puits *b*, *b'* aurait alors l'aspect repré-

senté schématiquement par la figure 19. De part et d'autre de la surface SS' sur laquelle commencent les prismes, la solidification s'est effectuée de deux manières différentes comme nous allons le voir.

75. *Naissance des cellules.* — La formation du réseau des grosses cellules et des faisceaux de fibres prismatiques s'est faite de la manière suivante :

Au début de la solidification, les courants de solidification sont dirigés à peu près horizontalement vers les parties solidifiées de la surface libre; nous avons vu (§ 45) qu'aucun réseau cellulaire stable ne peut s'établir dans ces conditions. Lorsque des plages un peu étendues sont recouvertes, la solidification se propage en profondeur et la direction générale des courants de solidification change; ils deviennent à peu près normaux à la face inférieure de la plage solidifiée. Dans ces conditions, il se produit des tourbillons cellulaires de cristallisation (§ 44), qui donnent un réseau parfaitement stable, pourvu qu'il existe des systèmes concentriques d'ondes de cristallisation sur la surface du solide.

De tels systèmes prennent naissance à une certaine profondeur, où s'opère la transition entre les deux régimes de courants de solidification : le régime superficiel horizontal et le régime profond vertical. Dans la zone de passage se développent des formations intermédiaires que l'on découvre en examinant les photographies de la surface du solide. La figure 19 de la planche VI est à ce point de vue particulièrement démonstrative; on peut la rapprocher des figures de la planche V.

On y voit un amas de cellules à diverses étapes de leur formation :

La courbe festonnée du bas de la figure est une ligne d'arrêt des ondes de cristallisation. Ces ondes sont visibles sous forme de rides parallèles à la ligne d'arrêt; elles pa-

raissent marcher vers elle et pénétrer dans les festons comme le faisaient les ondes de l'oxyde de phényle dans la figure 17 de la planche V. La photographie 19 de la planche VI permet de suivre les transformations successives (dont le schéma est donné par la figure 20)

Fig. 20.

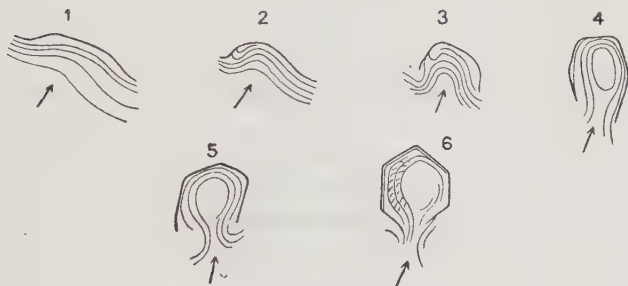
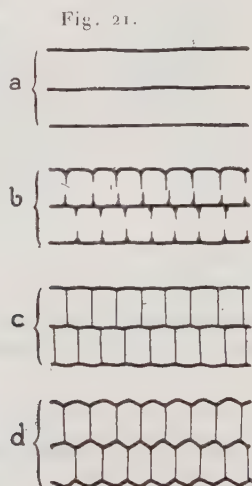


Schéma des transformations successives d'une cellule en voie de formation. Les diverses parties de la figure ont été calquées sur la photographie de la planche VI, figure 19.

par lesquelles une dent du feston passe à l'état de cellule : sous l'action des ondes de cristallisation, la courbure du feston augmente, la base s'étrangle peu à peu, puis les deux bords se rejoignent; une cellule ronde est ainsi constituée dans laquelle les ondes de cristallisation vont du centre à la circonférence. Il se forme ainsi plusieurs cellules voisines dont les contours s'appliquant les uns contre les autres sous la poussée des ondes donnent des cloisons polygonales d'après le mécanisme décrit plus haut (§ 43).

Nous venons de voir un mode particulier de formation des cellules. D'autres photographies indiquent un mode tout différent (*Pl. VI, fig. 20*, et *Pl. XI, fig. 31*); ce mode doit être rapproché de celui que montre la planche IV relative à l'oxyde de phényle. Il se produit au début des sillons longitudinaux parallèles aux directions

horizontales des courants d'aspiration; ils ressemblent beaucoup aux coupures initiales des expériences de H. Bénard ⁽¹⁾. Ils se segmentent de la même façon que ces dernières et finissent par donner un réseau cellulaire qui se régularise ensuite; les transformations successives que nous résumons sont données par la figure 21 ⁽²⁾.



Les ondes de cristallisation se voient très nettement dans la partie droite de la figure 32, planche XI, où l'on aperçoit le même système de coupures longitudinales et de cloisons transversales. On peut remarquer que les coupures initiales sont parallèles ou perpendiculaires aux lignes d'arrêt formées sur le bord des lagunes dans la solidification de la croûte superficielle (§ 66). Le sens du mouvement des ondes est évidemment le même dans toutes ces photographies; elles vont de la région centrale à la périphérie dans chaque cellule.

(¹) H. BÉNARD, *loc. cit.*

(²) La figure 21 est extraité de l'article de H. Bénard (*Revue générale des Sciences*, décembre 1900, p. 1269).

76. *Réalisation des tourbillons cellulaires de cristallisation.* — Les photographies précédentes mettent hors de doute l'existence dans le nitrate de soude des tourbillons cellulaires de cristallisation. Quelle que soit la manière dont ils prennent naissance, ils se régularisent et se stabilisent peu à peu, soit par leurs réactions mutuelles comme dans les expériences de Bénard, soit par la propagation de la solidification comme nous allons le voir.

Lorsque le réseau cellulaire est achevé, il réalise entièrement la théorie exposée dans la deuxième Partie (§ 43 et 44) et il peut être représenté schématiquement par la figure 12 que l'on comparera utilement aux photographies des planches X et XI. Les conditions indiquées dans cette théorie sont en effet toutes satisfaites : la solidification progresse de haut en bas, la surface de contact entre le solide et le liquide se transporte parallèlement à elle-même en profondeur, le flux de liquide apporté par les courants de solidification est dirigé à peu près perpendiculairement à cette surface; enfin, il existe sur la surface du solide des systèmes d'ondes concentriques dont les centres d'émission sont disposés en rangées et dont les intersections mutuelles forment les parois des cellules.

Dans chaque cellule liquide, le sens de circulation est indiqué par le relief de la surface du solide. Nous avons vu que la région centrale est en général proéminente et que les contours sont des sillons gravés en creux sur la surface (§ 73). Il en résulte (§ 44) que le sens de circulation est celui-là même que montre la figure 1 : le liquide monte par l'axe de la cellule et descend le long des parois (fig. 22).

Cherchons l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche liquide dans laquelle sont localisés les tourbillons cellulaires de cristallisation. Nous admettrons que le rapport de cette épaisseur e à la distance λ des centres de deux cellules contiguës a la même valeur que dans les cellules de convection calorifique du nitrate de soude, c'est-à-dire

qu'il est compris entre 0,1 et 0,2 (§ 55). D'autre part, dans la photographie de la figure 29, planche X, la distance moyenne des centres de deux cellules est de 5^{mm}; le gros-

Fig. 22.



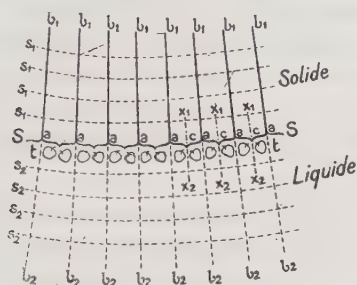
sisement étant 50 diamètres, la valeur de λ est voisine de 0^{mm},1. Il suit de là que l'épaisseur e est comprise entre 0^{mm},01 et 0^{mm},02.

77. *Formation du réseau prismatique.* — Les tourbillons cellulaires de cristallisation, localisés dans la couche très mince dont nous venons de déterminer l'épaisseur, constituent par eux-mêmes un système parfaitement stable, qui se régulariserait peu à peu si la nappe restait liquide et gardait une situation invariable.

La solidification entrave la régularisation, mais augmente la stabilité : il se forme en effet sur l'axe de chaque cellule un mamelon (*fig. 22*) qui est un point de départ des ondes de cristallisation; l'axe de la cellule se trouve ainsi solidifié lui-même, pour ainsi dire. C'est pourquoi lorsque la solidification progresse vers le bas, les points situés sur les prolongements des axes des premières cellules restent des centres de cristallisation, qui déterminent dans les couches liquides successives des courants de solidification de même direction que les premiers, tournant toujours autour des mêmes axes. La couche mince de liquide t (*fig. 23*) qui est le siège du mouvement tourbillonnaire, se transporte simplement parallèlement à elle-même, sans que le cloisonnement cellulaire soit en rien

modifié. Chaque cellule devient un prisme dont les faces et les arêtes b_1, b_2 s'allongent progressivement et restent toujours normales aux positions successives S_1, S_2 de la surface de séparation. Ainsi se produit la structure prismatique fibreuse décrite plus haut (§ 74).

Fig. 23.



Chaque cellule prismatique doit être considérée comme le logement d'un petit cristal dont la croissance s'est effectuée à l'intérieur du prisme. Les faces et les arêtes de ce petit cristal sont celles du prisme lui-même. On a vu en effet que les ondes de cristallisation sont toujours dirigées vers les arêtes qui limitent la face où on les observe (§ 36); or ces arêtes sont ici les côtés du polygone cellulaire qui en se transportant parallèlement à eux-mêmes forment les faces latérales du prisme.

78. Influence de la direction de l'axe cristallographique.

— Les cristaux qui constituent les cellules prismatiques formées dans un même grain cristallin ont leurs axes optiques parallèles. Le mécanisme de la formation des fibres prismatiques reste le même quelle que soit dans une cellule la direction de l'axe optique par rapport à la surface du solide (§ 45). Mais, l'orientation des arêtes du cristal et par suite celle des ondes de cristallisation dépend de cette direction. Il en est de même de la position du centre

d'émission des ondes et de celle de l'axe de la cellule; il en est de même également de l'inclinaison de cet axe et de celle des faces latérales du prisme qui sont intimement liées à la marche des ondes. Nous examinerons deux cas particuliers :

1^o L'axe optique est perpendiculaire à la surface du solide, c'est-à-dire à peu près vertical : les faces d'un prisme hexagonal droit sont alors des faces cristallines possibles; la croissance du cristal s'effectue régulièrement et uniformément à l'intérieur du prisme sans production (*Pl. XII, fig. 33*) d'aucune déformation latérale. La théorie exposée ci-dessus (§ 77) s'applique alors sans modification.

2^o L'axe optique a une direction à peu près parallèle à la surface du solide. Tout se passe alors comme dans la cristallisation de l'oxyde de phényle dont les diverses étapes sont représentées dans la planche IV. La colonne prismatique, pour s'appliquer exactement sur les petits cristaux en formation, se rétrécit en certains points s'élargit en d'autres, sous l'action des courants de solidification et des ondes de cristallisation. Ainsi s'explique la formation des prismes à ondulation régulière (*Pl. XII, fig. 34*) et leur segmentation en articles à peu près égaux, chacun de ces articles étant constitué par un petit cristal.

79. *Segmentation transversale.* — La segmentation transversale des prismes résulte d'après ce qui précède de la division de la colonne prismatique en petits cristaux dont l'axe optique n'est pas normal à la surface du solide. Pour produire cette segmentation, les arrêts ou ralentissements périodiques de la solidification que nous avons signalés à plusieurs reprises interviennent également. Ces arrêts résultent, avons-nous dit (§ 23), du dégagement de chaleur qui accompagne le changement d'état. Ils sont ici d'autant plus importants que la couche de liquide échauffée

occupe la partie supérieure de la nappe et ne tend pas à descendre à cause de sa densité plus faible.

80. *Influence des impuretés.* — Pour que la structure cellulaire persiste dans le solide, il faut qu'il y ait dans la matière des traces d'impuretés (§ 40). Si le nitrate est pur, les parois des cellules solides (en admettant qu'elles puissent prendre naissance) se soudent entre elles aussitôt formées et donnent une matière homogène, où ne subsiste plus aucune trace de la division cellulaire quelques instants après la cristallisation.

Si le nitrate renferme quelques traces d'impuretés, elles sont chassées par les ondes de cristallisation vers les parois des cellules où elles forment une couche d'une extrême minceur qui suffit pour empêcher le contact et la soudure. Les prismes sont ainsi séparés par leurs faces latérales qui sont des surfaces de rupture facile pour le solide; chacun d'eux est une fibre nettement individualisée.

La présence d'impuretés sur les parois des cellules est prouvée par la division de ces parois en un chapelet de petites cellules, qui se voient très nettement dans la figure 31, planche XI.

Ceci explique pourquoi la structure fibreuse prismatique ne se développe qu'à partir d'une certaine profondeur, extrêmement variable, qui est en relation avec la dose d'impuretés, et aussi pourquoi elle se produit de préférence dans les puits qui percent la croûte superficielle vers la fin de la solidification (§ 74). En effet, les premières portions cristallisées à la surface libre sont formées par du nitrate absolument pur dans lequel les cellules prismatiques ne peuvent persister. Les impuretés s'accumulent dans le liquide qui remplit les puits et toute la partie inférieure de la nappe. Lorsque la dose d'impuretés devient suffisante pour permettre la formation de cellules permanentes, les puits se sont rétrécis et la solidification s'est

propagée à une certaine profondeur, d'autant plus grande que le nitrate est plus pur. S'il y a très peu d'impuretés, la couche non prismée est relativement épaisse et les cellules apparaissent seulement sur l'axe des puits vers la fin de la solidification superficielle. Si la dose d'impuretés est notable, les cellules se forment d'une manière permanente presque au début de la cristallisation et la couche non prismée est très mince.

81. La structure fibreuse prismatique dont nous venons d'expliquer la formation se retrouve dans un grand nombre de corps dont la solidification s'est effectuée dans des conditions analogues aux précédentes; c'est-à-dire lorsque la matière fondue est située dans une nappe liquide de grande surface, plus ou moins épaisse, qui se refroidit par sa face supérieure; la solidification commence alors par cette face et détermine dans le liquide des mouvements qui réagissent sur elle, quand elle progresse vers le bas. Il importe peu que le solide qui se forme soit amorphe ou cristallisé, les causes des mouvements internes énumérées au début de la deuxième Partie sont sensiblement les mêmes dans les deux cas et le mécanisme de la formation des fibres prismatiques doit être également le même dans ses grandes lignes.

82. L'examen microscopique de la croûte superficielle obtenue dans la solidification d'une nappe de nitrate de soude fondu nous a montré des traces indéniables des mouvements provoqués par la propagation de la cristallisation. Nous avons retrouvé, soit à la surface libre, soit à la face inférieure de la plaque solide, les sillons tracés par les courants de solidification, les ondes de cristallisation et leurs lignes d'arrêt, et enfin le réseau cellulaire dont nous avons suivi l'élaboration dans l'oxyde de phényle. Mais ici, le réseau a revêtu une perfection plus grande

qui le rend tout à fait comparable à celui des tourbillons cellulaires de H. Bénard. Ce rapprochement nous a conduit à expliquer le réseau cellulaire des grains du nitrate de soude par l'organisation des tourbillons que nous avons vu agir réellement dans l'oxyde de phényle. Nous avons montré comment la propagation en profondeur de la cristallisation entretient le mouvement tourbillonnaire et respecte le cloisonnement une fois établi, de telle sorte que chaque cellule devient un prisme allongé qui sert de logement à un cristal unique ou à une série de cristaux juxtaposés analogues aux cristaux dérivés de l'oxyde de phényle; ainsi se trouve expliquée la structure fibreuse que prend le nitrate de soude par solidification.

RÉSUMÉ GÉNÉRAL ET CONCLUSIONS.

Au cours des expériences que je viens de décrire, j'ai découvert un certain nombre de faits nouveaux qu'il s'agit maintenant de résumer et de classer, afin d'en dégager les conclusions essentielles.

83. *Solidification des tourbillons cellulaires.* — 1^o Les tourbillons cellulaires formés dans une nappe liquide par les courants de convection calorifique persistent souvent jusqu'au moment de la solidification et interviennent dans celle-ci : le liquide se solidifie alors dans le cadre créé par ces tourbillons et le solide qui en résulte prend une structure cellulaire. La marche de la solidification dépend du sens de circulation : si le liquide monte par l'axe et descend le long des parois (cire d'abeilles, spermaceti) la solidification commence à la face supérieure, sur les contours des cellules et progresse vers l'axe; si le sens de circulation est inverse (nitrate de soude pur) la solidification débute dans la région centrale et progresse

vers les parois. Des impuretés même à dose très faible peuvent changer complètement le sens de la circulation et la marche de la solidification.

2° Pour que les phénomènes précédents se produisent, il est nécessaire que l'épaisseur de la nappe soit supérieure à une certaine *épaisseur limite* assez difficile à préciser. Au-dessous de cette épaisseur, il y a *solidification continue*; au-dessus, il y a *solidification cellulaire*.

3° Il arrive souvent que la solidification dans une cellule éprouve un ou plusieurs arrêts ou ralentissements successifs, que l'on explique par un dégagement de chaleur, localisé à la surface de contact entre le solide et le liquide à cause de la mauvaise conductibilité de la substance. L'accroissement périodique des cristaux est un phénomène analogue à celui-ci.

4° Les surfaces d'arrêt et les contours des cellules forment des surfaces de rupture facile pour la plaque solide (surfaces de clivage).

84. *Formation d'un réseau cellulaire pendant la solidification.* — 1° La solidification produit dans le liquide en contact avec le solide des mouvements dus à diverses causes : déplacement de la surface de contact, densités différentes du solide et du liquide, dégagement de chaleur, tension superficielle, etc.

2° Dans les corps cristallisés, ces mouvements se manifestent par deux effets :

a. *Courants de solidification*, donnant lieu à un mouvement tourbillonnaire du liquide au voisinage de la surface de contact (ces courants agissent de la même manière dans les corps amorphes).

b. *Ondes de cristallisation*, dirigées sur la surface elle-même vers les arêtes en formation.

3° Toute ligne d'arrêt des ondes de cristallisation peut donner naissance à l'arête d'un petit cristal dérivé; cette

arête, courbe à l'origine, se rectifie progressivement sous l'action des ondes. Les cristaux dérivés d'une même face originelle ont leurs axes cristallographiques et leurs arêtes parallèles.

4° La rectification précédente demande un certain temps, elle peut rester inachevée; le petit cristal dérivé est alors remplacé par une cellule à parois arrondies plus ou moins régulières qui ne diffère du cristal que par l'absence de faces planes et d'arêtes rectilignes. Les cristallites sont formés par des alignements de pareilles cellules.

5° Cellules et petits cristaux dérivés sont effacés par les progrès de la cristallisation, à moins que la substance ne renferme des impuretés, à dose très faible, qui se rassemblent sur les parois des cellules.

6° Lorsque la cristallisation se propage dans un plan horizontal, les courants de solidification et les ondes de cristallisation donnent naissance à des cristallites dont les dispositifs variés dépendent de l'orientation des axes cristallographiques par rapport au plan de propagation.

7° Lorsque la cristallisation se propage vers le bas à partir d'une croûte superficielle déjà solidifiée, les courants de solidification donnent naissance à des *tourbillons cellulaires de cristallisation* dans une mince couche liquide qui touche la surface de contact. Le réseau de cellules solides qui en résulte, croît en profondeur, toujours de la même manière et aboutit à la formation d'un faisceau de prismes allongés dont la surface latérale est unie ou ondulée selon l'orientation des axes cristallographiques.

83. *Structure d'une plaque solide mince.*— Ces expériences ont été faites sur des nappes horizontales, dont l'épaisseur ne dépassait guère 2^{mm} et dont la surface était considérable. Elles ont fourni des renseignements sur les struc-

tures diverses que peut prendre une telle nappe solidifiée. On a selon la nature des substances et les conditions de la solidification.:

a. Une structure continue à peu près homogène; c'est le cas des corps amorphes lorsque l'épaisseur est inférieure à l'épaisseur limite.

b. Une structure cellulaire dans toute la nappe, chaque cellule étant un prisme à section hexagonale et à axe vertical; c'est le cas de la cire d'abeille pour une épaisseur supérieure à l'épaisseur limite.

c. Une structure granulaire cristalline, chaque grain étant un cristal ou cristallite unique, ayant la forme d'un prisme à axe vertical et à surface latérale irrégulière, occupant l'épaisseur entière de la nappe; en général, les grains sont d'autant plus gros que la solidification a été plus lente et que la matière est plus pure. Cette structure est tout à fait irrégulière, les grains s'étant formés au hasard dans la nappe lorsque la surface est parfaitement propre et que l'épaisseur est inférieure à l'épaisseur limite.

d. Une structure à la fois granulaire et cellulaire, que l'on observe lorsque l'épaisseur limite est dépassée, l'apparition des centres de cristallisation étant déterminée par les tourbillons cellulaires existant précédemment dans la nappe; ici encore les grains sont d'autant plus gros que la matière est plus pure.

86. *Structure des grains.* — Les grains qui sont les éléments de la structure cristalline précédente possèdent eux-mêmes des structures diverses qui dépendent de l'orientation des axes cristallographiques et de la pureté de la substance.

a. Dans une matière pure, les grains sont généralement des cristaux homogènes parfaitement transparents, leur surface libre est unie ou striée selon que l'axe optique du

cristal supposé uniaxe est perpendiculaire ou oblique à cette surface.

b. Dans une matière renfermant quelques traces d'impuretés, le grain est souvent un cristallite formé par des arrangements de cellules; si l'épaisseur est un peu grande, ces cellules sont des prismes de grande hauteur et la structure devient fibreuse.

87. *Conclusions.* — Je m'étais proposé de faire l'étude de la structure cellulaire dans les corps solides non vivants et de préciser les conditions dans lesquelles elle se forme au moment de la solidification. La suite de ce travail m'a conduit en outre à faire sur le développement des cristaux quelques observations intéressantes qui sont intimement liées à la formation des cellules. Les faits que je viens de résumer se rapportent à ces deux objets; ils conduisent aux conclusions suivantes :

1^o Les cellules sont produites dans tous les cas examinés par l'organisation de mouvements tourbillonnaires du liquide. Ces mouvements peuvent exister avant la solidification ou être produits dans la couche qui baigne le solide par la propagation même de la solidification.

2^o Ce dernier cas est celui des corps cristallisés. Dans un cristal ou cristallite qui présente des cellules, celles-ci ne sont autre chose que les logements de petits cristaux imparfaitement développés dont les arêtes et les faces ont gardé la forme courbe qu'elles avaient prise à l'origine sous l'action combinée de la tension superficielle et des mouvements précédents.

3^o La formation des cellules et la forme courbe originelle des facettes cristallines nécessitent la présence à la surface d'un cristal en voie de croissance d'une couche de matière qui n'est pas encore complètement solide sur laquelle peuvent agir les tensions superficielles. L'état de cette couche est intermédiaire entre celui du liquide

et du solide cristallisé; il est analogue à celui des cristaux mous de Lehmann.

4^o Les cellules ne peuvent persister que si la substance renferme des traces d'impuretés qui se rassemblent sur les limites des cellules dont elles forment les parois, ce qui est d'ailleurs à peu près évident *a priori*.

Ces conclusions découlent des faits observés dans la solidification de beaucoup de substances très différentes entre elles; les plus nettes ont été obtenues avec les trois substances examinées ici : cire d'abeille, oxyde de phényle, nitrate de soude. Elles s'appliquent non seulement à mes expériences, mais encore à celles qui ont été faites par d'autres observateurs, par exemple à celles de Cartaud et Robin sur les métaux. C'est pourquoi il est légitime de penser que ces conclusions sont valables pour les autres corps qui présentent des phénomènes analogues. En particulier, elles expliquent dans tous les cas la production de la structure fibreuse par solidification, chaque fibre n'étant autre chose qu'une cellule démesurément allongée par la croissance régulière du solide en profondeur.

88. J'ai commencé ces recherches au lycée d'Agen et les premiers résultats relatifs à la solidification des tourbillons cellulaires ont été publiés dans un article du *Journal de Physique* (novembre 1907). J'ai pu compléter ces résultats en effectuant en août 1913 à l'Usine des Etablissements Gaumont l'enregistrement cinématographique du phénomène. Je remercie très vivement M. Gaumont pour le concours généreux qu'il m'a prêté et aussi les collaborateurs dévoués qui m'ont aidé chez lui à l'exécution du film.

Les expériences sur l'oxyde de phényle et le nitrate de soude, qui constituent la deuxième et la troisième Partie de ce travail, ont été faites pendant l'année scolaire 1913-1914 au laboratoire de Chimie industrielle de la Faculté

des Sciences de Toulouse où M. Fabre m'a accordé une hospitalité bienveillante; les instruments qu'il a mis à ma disposition et les conseils qu'il m'a donnés ont grandement facilité ma tâche. L'éminent doyen de la Faculté des Sciences, M. Paul Sabatier, a suivi de près l'exécution de ce travail. J'ai été guidé constamment par ses avis éclairés. J'adresse ici à mes deux anciens maîtres l'expression de ma très vive reconnaissance.

Vu et approuvé :

Paris, le 13 janvier 1919.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 13 janvier 1919.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. POINCARÉ.



Cinématographie de la solidification de la cire d'abeilles.

La solidification progresse de gauche à droite.

Fig. 1



Fig. 2

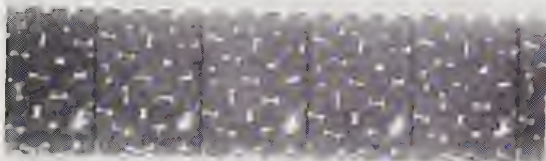


Fig. 3



Fig. 4

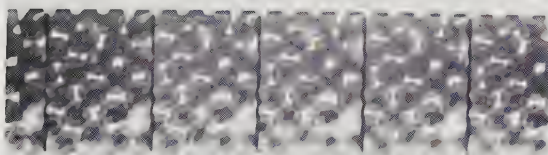
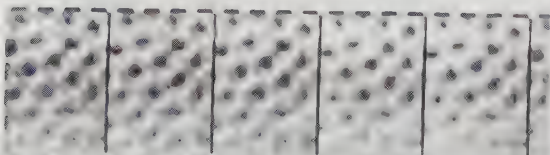


Fig. 5



Fig. 6



Solidification cellulaire de la cire d'abeilles.

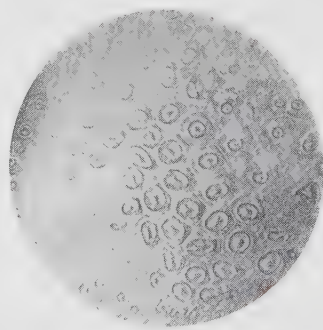


Fig. 7. — Solidification rapide.
Cellules en forme de cirque lunaire.
 $\frac{1}{2}$ grandeur naturelle.

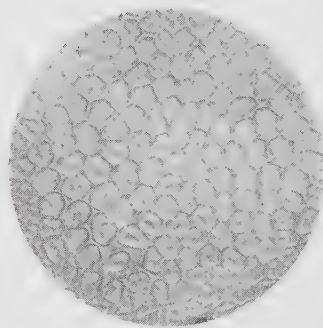


Fig. 8. — Solidification lente.
 $\frac{1}{3}$ grandeur naturelle.

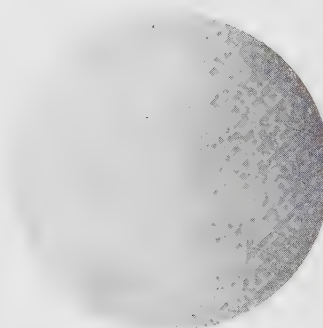


Fig. 9. — Photographie en vraie
grandeur (positif) obtenue par
contact direct avec la plaque solide.

Solidification des tourbillons cellulaires de deuxième espèce.

Acide stéarique impur (bougie du commerce). Le fond de la cuvette est creusé d'une rainure circulaire. — Deux étapes successives de la solidification ($\frac{2}{3}$ grandeur naturelle).



Fig. 10 (Première étape).

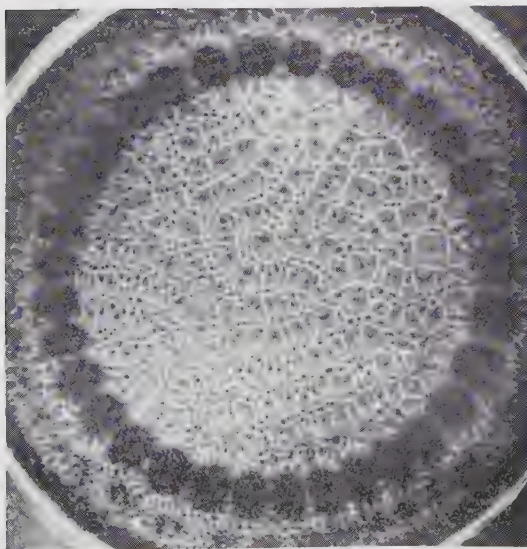


Fig. 11 (Deuxième étape).

Quatre étapes successives de la formation des petits cristaux dérivés sur une face p.
Les lignes noires sont des sillons creusés par les courants de solidification qui
passent successives : 6 minutes en moyenne. — Grossissement : 50 d.

Première étape.



Fig. 10.

Deuxième étape.

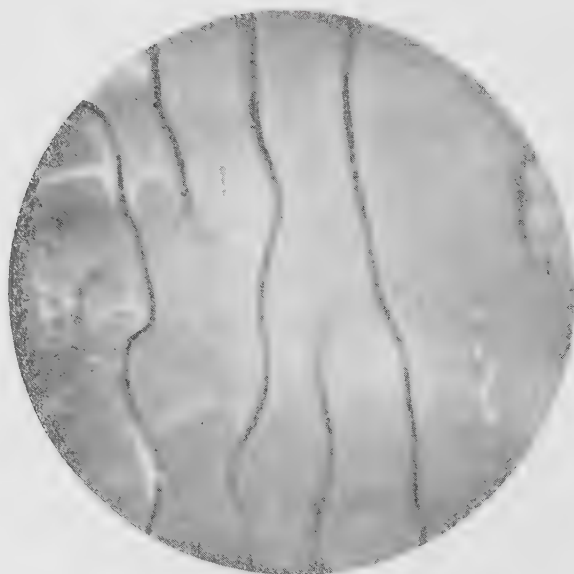


Fig. 11.

limitée par une arête parallèle aux arêtes des petits cristaux de la figure 4.
et parallèles. Les arêtes naissantes dessinées en blanc sont en relief. — Intervalle des

Intervalle des



Fig. 100

Intervalle des



Fig. 101

Ondes de cristallisation de l'oxyde de phényle.

Grossissement : 50. — Les ondes marchent de haut en bas.

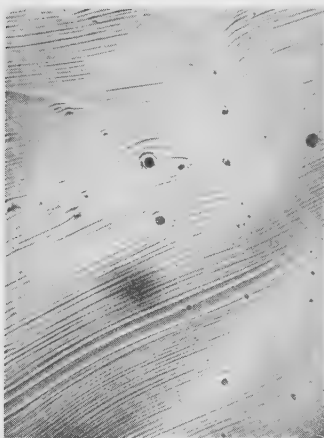


Fig. 16.

Photographie des ondes
à la surface libre.

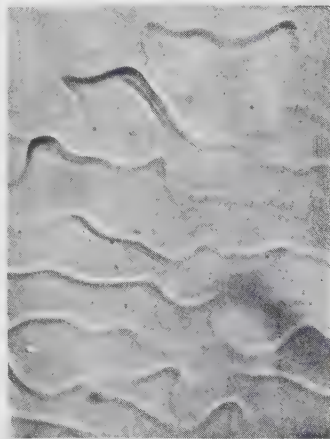


Fig. 17.

Lignes d'arrêt festonnées
des ondes de cristallisation.

Ondes de cristallisation du nitrate de soude.

Grossissement : 100. — Les ondes vont de haut à droite, en bas à gauche.

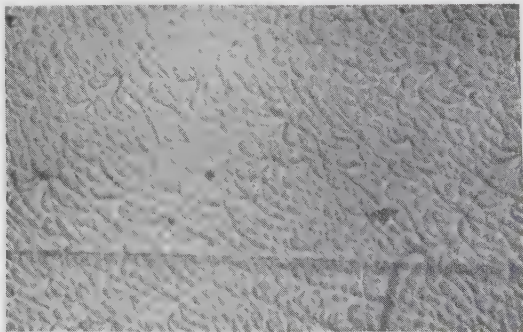


Fig. 18.

Nitrate de soude. — Ondes de cristallisation et cellules naissantes.
Grossissement 200x.



Fig. 19. — Premier mode de formation des cellules.

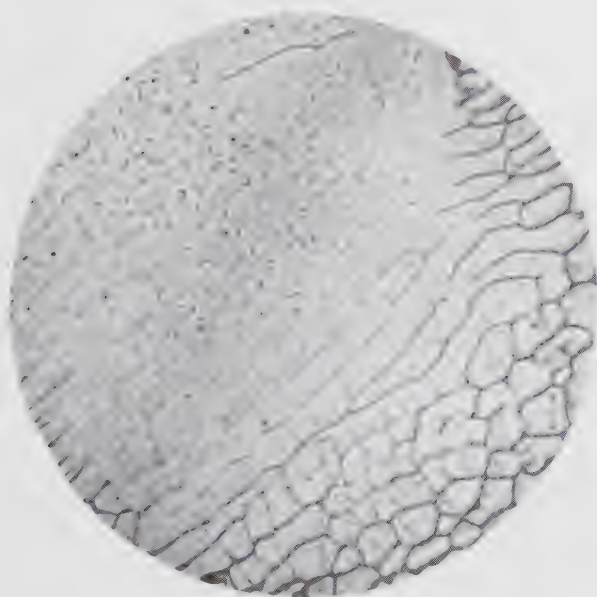


Fig. 20. — Deuxième mode de formation des cellules.

**Microphotographie d'une couche mince de nitrate de soude solidifié
sur une lame de verre**

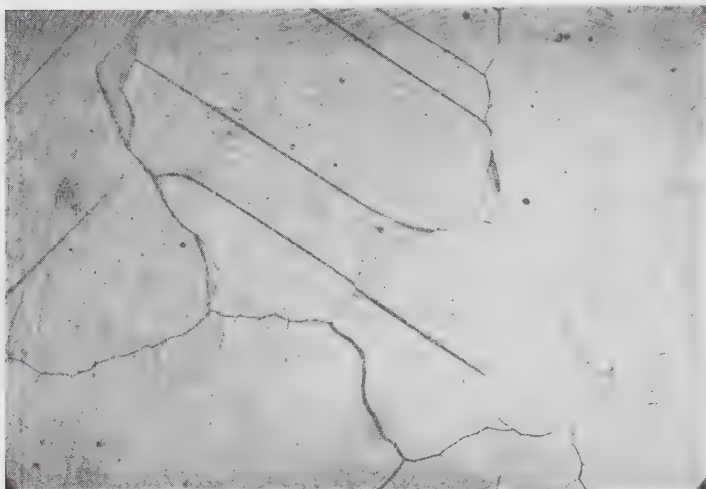


Fig. 21. — Nitrate pur (grossissement : 50).

A gauche et en haut, grains à axe oblique;

A droite et en bas, grains à axe normal à la plaque.

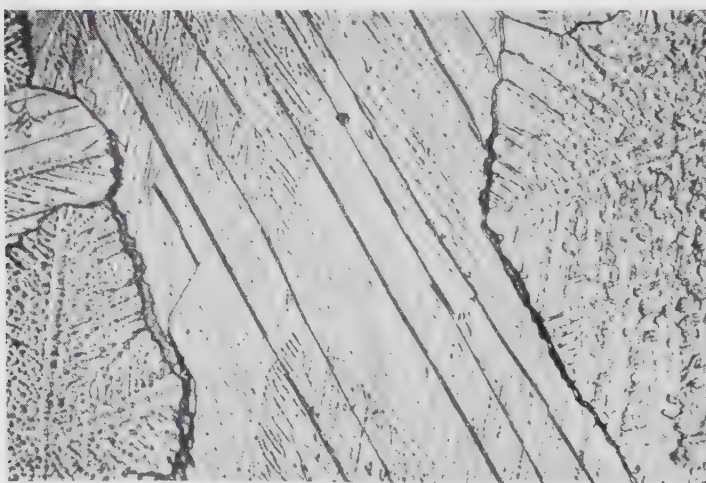


Fig. 22. — Nitrate impur (grossissement : 50).

Au milieu, grain à axe oblique;

A gauche et à droite, grains à axe normal à la plaque.

Microphotographie d'une couche mince de nitrate de soude solidifié
sur une lame de verre.



Fig. 21 bis. -- Axe cristallographique parallèle à la plaque.



Fig. 22 bis. -- Axe cristallographique normal à la plaque.

Épaisseur de la nappe liquide mesurée à $34^{\circ} : 1^{\text{mm}},65$. — Réduction :
Les photographies montrent

Première étape.

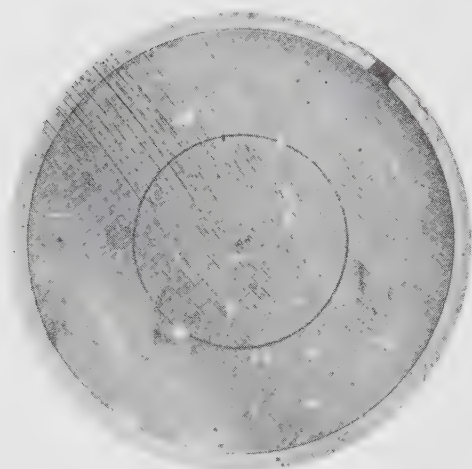


Fig. 23.

Deuxième étape.

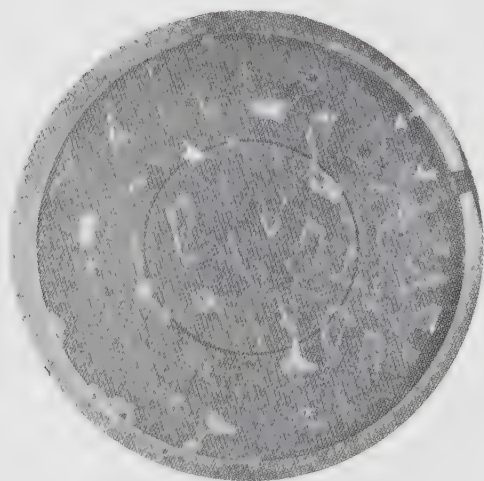


Fig. 24.

de soude pur.

de la grandeur naturelle. — Intervalle des poses successives : 3 minutes,
quatre étapes successives.

Troisième étape.



Fig. 55.

Quatrième étape.

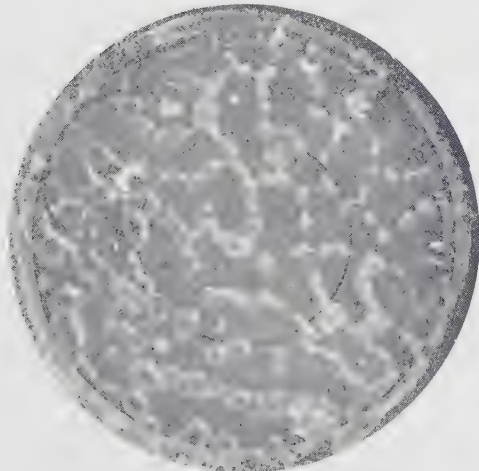


Fig. 56.

Nitrate de soude.

Microphotographie de la surface solidifiée au bord d'une lagune.

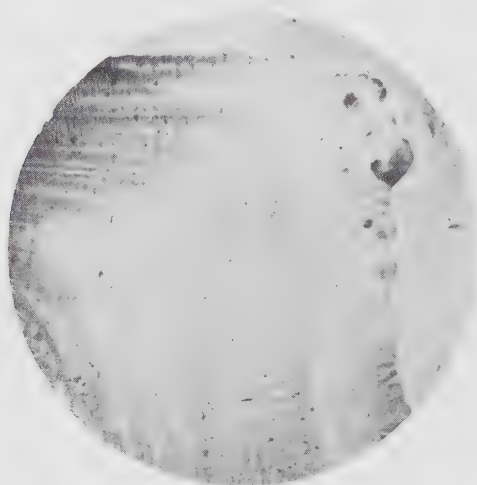


Fig. 27.

Grain dont l'axe cristallographique est normal à la surface libre.
Partie liquide à droite et en haut.

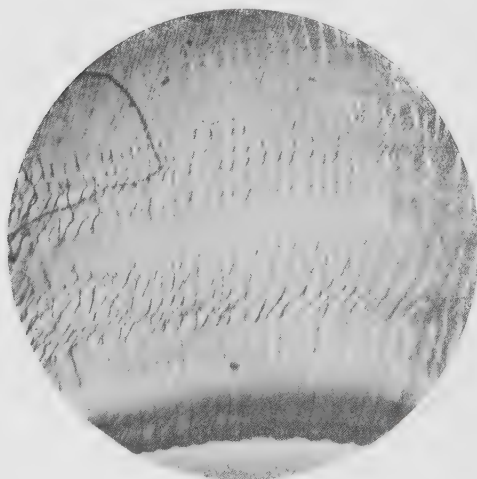


Fig. 28.

Grain dont l'axe cristallographique est oblique à la surface libre.
Partie liquide en bas.

Nitrate de soude.
Cellules de la face inférieure de la croûte solidifiée.
Grossissement : 50.

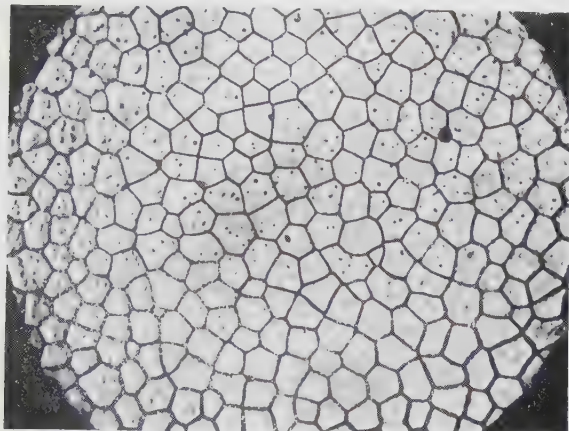


Fig. 29.

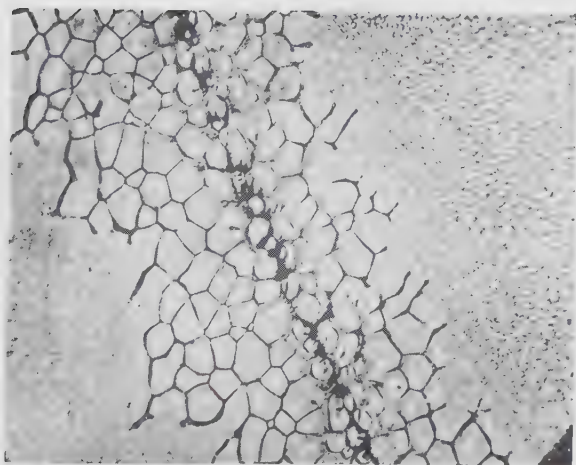


Fig. 30.

Cellules du nitrate de soude au bord d'une lagune
(le bord de la lagune est vers le haut).

Grossissement 50.

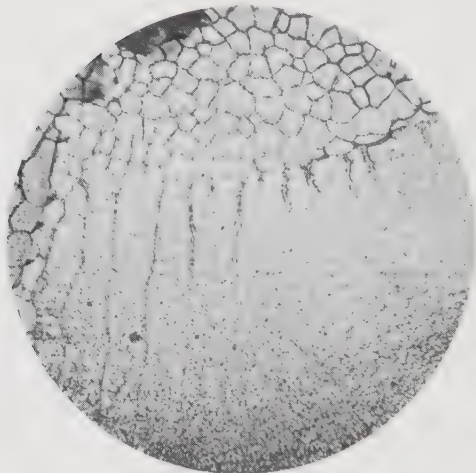


Fig. 31.

Deux régions voisines d'un même cristal à structure différente.

En haut, cellules à contour en chapelets;

En bas, ébauche de la division cellulaire.



Fig. 32.

Deux cristaux voisins dont les réseaux cellulaires sont juxtaposés
et paraissent se continuer.

Nitrate de soude. — Coupe verticale de la croûte superficielle
(structure prismatique).

Surface libre en haut des deux figures.

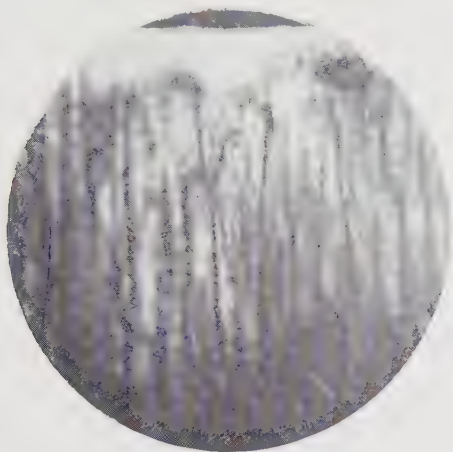


Fig. 33. — Axe cristallographique normal à la surface libre
Prismes verticaux non segmentés.

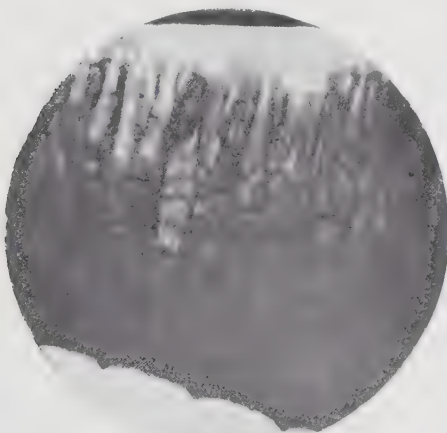


Fig. 34. — Axe cristallographique oblique à la surface libre.
Segmentation transversale.

En bas, surface de séparation du solide et du liquide
avec les mamelons centraux de chaque cellule.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Les chlorures décolorants.

Vu et approuvé :

Paris, le 13 janvier 1919.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 13 janvier 1919

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. POINCARÉ.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}
59730 Quai des Grands-Augustins, 55.
